GRUNDRISS DER ANORGANISCHEN CHEMIE

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER ALLGEMEINEN CHEMIE

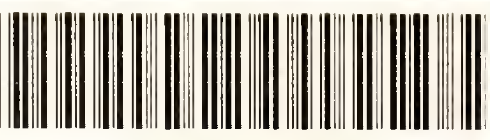
von

Prof. CARL OPPENHEIMER
Dr. phil. et med. in Berlin

DREIZEHNTE NEUBEARBEITETE AUFLAGE
(80. BIS 87. TAUSEND)



1 9 2 7
[illegible]RG THIEME / VERLAG / LEIPZIG



GRUNDRISS DER ANORGANISCHEN CHEMIE

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER ALLGEMEINEN CHEMIE

von

Prof. CARL OPPENHEIMER
Dr. phil. et med. in Berlin

DREIZEHNTE NEUBEARBEITETE AUFLAGE
(80. BIS 87. TAUSEND)



1 9 2 7
GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG



Druck der Graphia Akt.-Ges. vorm. C. Grumbach in Leipzig

Vorwort zur zwölften Auflage.

Diese Auflage ist in sehr viel weitgehenderem Maße umgearbeitet, als die letzte. Erstens ist von der elften Auflage eine so große Zahl von Exemplaren gedruckt worden, daß sie etwa doppelt solange vorhielt als die vorangegangenen. Zweitens aber ist inzwischen mein größeres „Lehrbuch der Chemie in Natur und Wirtschaft“ (Thieme, 1923) erschienen, was mir natürlich Veranlassung war, auch den Grundriß in allen Einzelheiten zu revidieren, um Unstimmigkeiten zwischen diesen beiden Büchern auszuschalten. Es ist also im Speziellen Teil einiges gestrichen, einiges dazugekommen, sehr vieles geändert. Bei der Gelegenheit habe ich dann auch den Allgemeinen Teil im einzelnen völlig neu bearbeitet, ohne die allgemeinen Gesichtspunkte zu ändern. Aber die moderne Allgemeine Chemie entwickelt sich so rapide, daß selbst ein solcher Grundriß für Anfänger nicht an den leitenden Ideen vorübergehen kann. So durfte die „Masse der Bewegung“ *Einsteins* nicht mehr fehlen, die Fortbildung der Atomstrukturlehre, die Lehre von den Spektren usw. Auch wo nicht grundsätzlich geändert wurde, ist alles neu revidiert und auf den Zweck dieser Einführung hin, dem Anfänger ein Bild vom Geiste der modernen Chemie zu geben, weiter gefeilt worden.

Berlin, im Februar 1924.

Carl Oppenheimer.

Vorwort zur dreizehnten Auflage.

Auch bei dieser Auflage mochte ich mich nicht damit begnügen, nur die notwendigen zeitgemäßen Ergänzungen einzufügen: ich habe doch wieder, und besonders im Allgemeinen Teil, allerlei weitgehend geändert. Es kommt

bei diesen Kapiteln doch immer einmal der Zeitpunkt, wo man sie völlig neu schreiben muß. Dieses Los hat diesmal vor allem die „elektrolytische Dissoziation" getroffen. Ich habe sie anders entwickelt, nämlich deduktiv vom Begriff des Ions aus, der ohnehin schon vorher eingeführt und betrachtet werden mußte. Ferner ist ein Wort über die neuere Auffassung der starken Elektrolyte gesagt worden. Von wesentlicheren Zusätzen ist eine kurze Darstellung der Grundbegriffe des kolloiden Zustandes gegeben worden. Weitere Änderungen sind zu nennen bei der Kinetik der Formarten und der Elektrochemie, die ganz auf die Elektronenbewegung eingestellt worden ist. Sonst ist überall im Allgemeinen Teil, wie auch im Speziellen hin und wieder Neues eingefügt, Altes gekürzt oder gestrichen worden.

Berlin, im April 1927.

Carl Oppenheimer.

Inhaltsverzeichnis.

(Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Paragraphen.)

Allgemeiner Teil.

Spezieller Teil.

A. Nichtmetalle.

Allgemeiner Teil.

Grundgesetze der Naturvorgänge.

§ 1. Auf zwei fundamentalen Gesetzen, die der Wissenschaft bis vor kurzem als streng getrennte Urformen des Naturgeschehens erschienen, baut sich die gesamte Naturwissenschaft auf: dem Gesetz von der **Erhaltung der Masse** und dem von der **Erhaltung der Energie.**

Probleme gewaltigsten Umfanges knüpften sich schon an den Begriff der Masse, denn bis vor kurzem unterschied man zwei Arten von Masse, zwischen denen man zwar, weil sie auf Erden immer parallel gingen, Beziehungen tieferer Art stets vermutete, aber nicht sicher erweisen konnte, die träge Masse und die schwere Masse.

Die schwere Masse, die uns aus dem alltäglichen Leben vertraut ist, ist der eine Faktor der Arbeit, die ein fallender Körper leistet; oder umgekehrt, die zur Hebung eines Körpers gegen die Schwere aufgewendet werden muß, während ein zweiter Faktor die Beschleunigung infolge der Schwerkraft ist. (Der dritte Faktor ist die Weglänge.) Schwere Masse mal der Beschleunigung ist das Gewicht des Körpers, das also bei gleicher Schwerkraft, z. B. auf dem gleichen Breitengrad der Erde, konstant, auf anderen Graden oder anderen Gestirnen aber verschieden ist.

Demgegenüber ist die träge Masse der Widerstand, den ein Körper jeder Änderung seines Beharrungszustandes durch Angriff irgendeiner Kraft entgegensetzt, also Kraft div. durch Beschleunigung. Erst *Einstein* gelang es, durch seine allgemeine Relativitätstheorie und seine Theorie der Gravitation den Begriff der schweren Masse in das allgemeine

System einzuordnen, die völlige Proportionalität von träger und schwerer Masse nachzuweisen.

Den Chemiker interessiert direkt nur die „schwere Masse“, die ausgedrückt und gemessen wird durch das Gewicht, und dieses ist für ihn das wichtigste Attribut des Stoffes, oder wie man sich häufig allgemeiner ausdrückt, der Materie. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse besagt also für unsere Zwecke, daß der Stoff in seiner Quantität bei allen Änderungen der Lage und des Zustands unveränderlich ist. Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Masse der reagierenden Stoffe konstant[1]) (*Lavoisier* 1774).

Von dem vorhandenen Stoffe kann nichts vernichtet, nichts kann ihm hinzugefügt werden. Was uns in unseren Beobachtungen als Neuschaffung, als Vernichtung erscheint, ist nichts als eine Umwandlung, eine Veränderung der Form. Die Substanz des Kristalls, der wächst und sich vergrößert, entsteht nicht, sondern bildet sich nur aus den uns vorher unsichtbaren gelösten Teilchen der Flüssigkeit, in der er wächst, zu neuer Form um; die Kerze, die verbrennt, verbrennt nur für unser Auge zu einem Nichts; aus der in ihr enthaltenen Kohle entsteht durch die Verbrennung gasförmiges, nicht ohne weiteres wahrnehmbares Kohlendioxyd. Aber was unser Auge nicht sieht, zeigen uns andere Mittel. Leiten wir die Luft, in der eine Kerze verbrannt ist, in Kalkwasser, so trübt es sich, indem sich das Kohlendioxyd mit dem Calciumhydroxyd verbindet, kohlensaurer Kalk sich abscheidet, und das Gewicht des Gefäßes mit Kalkwasser vermehrt wird. Für die Chemie ist die Gewißheit dieser Unvergänglichkeit des Stoffes von der allergrößten Bedeutung; nur diese feste Basis, daß bei allen chemischen Reaktionen das Gesamtgewicht sich nicht verändert, erlaubt ihr, die chemischen Prozesse mit der Wage zu untersuchen und damit ihre Ergebnisse auf feste, zahlenmäßig belegbare Fundamente zu stellen.

---

[1]) Über die Begrenzung dieses Fundamentalsatzes durch die Relativitätstheorie s. § 3a.

§ 2. Nicht minder wichtig ist das zweite Fundamentalgesetz, das wir dem Genie *Julius Robert Mayers*[1]) und dessen Ausbau wir *Joule* und *Helmholtz* verdanken, das Gesetz der Erhaltung der Energie. Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten.

Energie ist also, wenn wir zunächst das äußerliche, sinnfällige Naturgeschehen betrachten, nicht identisch mit Arbeit, wenn auch beide Größen nahe verwandt sind, fortwährend ineinander übergehen und auch zahlenmäßig beide in demselben Maßstab gemessen werden, weil sie eben an Wert gleich, also äquivalent sind. Der Maßstab wird denn auch bald von der Messung von Energie hergenommen wie die Kalorie, bald von der Messung von Arbeit, wie das Meterkilogramm. Die wichtigste Umrechnungszahl ist die des mechanischen Wärmeäquivalentes: 1 Kal.[2]) = 427 mkg. (*Joule*sche Zahl) s. Tabelle § 164.

Aber bei aller Wesensähnlichkeit sind beide Begriffe doch verschieden. Arbeit bedeutet eine Veränderung des Bestehenden nach außen hin: wenn ein System Arbeit leistet, so ist dies Bewegung einer Masse in der Richtung einer Kraft. Aufgewendete Arbeit ist dementsprechend Bewegung einer Masse gegen eine Kraft. Die Größe der Arbeit ist bedingt durch die Größe der bewegten Masse, durch die Größe der Kraft und durch die Strecke, über welche hin eben die Masse bewegt wird. Energie dagegen ist an sich etwas Ruhendes, soweit es die Beziehungen des Systems nach außen hin, zu anderen Systemen, anlangt. Damit steht nicht im Widerspruch, daß die innere Energie der anscheinend ruhenden Stoffe der Ausdruck einer Summe von Bewegungen der kleinsten Teile, der Moleküle und der Elektronen ist.

[1]) *Mayer* war Arzt in Heilbronn. Seine Entdeckung fällt in das Jahr 1844. Er hatte auch schon annähernd die dann von *Joule* genauer bestimmte Äquivalenzzahl für Wärme und Arbeit berechnet (§ 50), fand aber nur Hohn und Spott für seine Darlegungen.

[2]) Kal oder große (Kilo-)Kalorie, k-cal., Einheit der Wärmeenergie. Wärme, die 1 Kilo Wasser von 14,5° auf 15,5° C erwärmt. Der tausendste Teil ist die kleine (Gramm-)Kalorie cal. oder g-cal. (Näh. s. Tabelle § 164).

Denn wenn das System nach außen hin im Gleichgewicht ist („Zustand“, s. u.), so leisten diese Bewegungen alle zusammen keine „Arbeit“. Irgendein System kann also große Mengen Energie aufgespeichert enthalten, ohne daß irgendeine Veränderung an oder mit diesem System geschieht. Erst wenn gewisse Hemmungen ausgeschaltet, Ungleichgewichte gebildet werden, kommt ein Teil der Energie in Bewegung und leistet irgendeine Arbeit, die dann der verbrauchten, aufgewendeten Energie äquivalent ist, wenn man beide Größen in demselben Maße mißt. Wenn Energiemengen so in Ruhe sind, spricht man von latenter oder potentieller Energie, die ein System besitzt. Der Energieinhalt eines solchen ruhenden — oder gleichförmig bewegten — Systemes ist also abhängig von seinem „Zustand“, in welchem Wort also das „Ruhende“ ausgedrückt ist. Will ich also irgendeine Arbeit leisten, so verbrauche ich dafür Energie, die dem Vorrat an innerer Energie des Systems entnommen wird; und wenn ich einem System einen Zuwachs an Energie zuführen will, so muß ich dazu Arbeit aufwenden, die wieder Energie eines anderen Systemes verbraucht.

Ein einfaches Beispiel mag dies besser erklären als lange Auseinandersetzungen: am Boden liegt ein Stein von 10 Kilo Gewicht. Wenn ich diesen Stein um einen Meter hebe, leiste ich Arbeit. Die Größe dieser Arbeit ist gegeben durch das Produkt Masse mal Schwerkraft mal Weg; in diesem Fall ist Masse mal Kraft ausgedrückt im „Gewicht“ des Steines. Die aufzuwendende Arbeit ist also 10 Meterkilogramm. Mit dieser Veränderung habe ich aber gleichzeitig dem Stein einen Energiezuwachs in gleicher Höhe wie die aufgewendete Arbeit erteilt. Dieser Zuwachs ist Energie der Lage und bleibt bestehen, wenn ich z. B. den Stein auf einen Tisch lege. Gebe ich dem Stein Gelegenheit, die Energie wieder abzugeben, so kann er wieder Arbeit leisten, z. B. durch Hebelwirkung ein anderes Gewicht heben, und diese Arbeit ist dann wieder äquivalent der vorher vorhandenen potentiellen Energie.

§ 3. Wenn ich nun aber dem Stein Gelegenheit gebe, tiefer zu fallen, als er vor dem Aufheben gelegen hat, so leistet

er mehr Arbeit, als der ihm durch die Hebung zugeführten Energie entspricht. Daraus geht also hervor, daß der ruhende Stein schon vorher Energie besessen hat, und zwar von derselben Energie der Lage, die aber nicht sichtbar in Erscheinung getreten war, weil der Stein mechanisch ruhte, seine Energie also latent war. Solche Energie hat der Stein aber stets noch, wo er auch liegen mag, denn er ist dorthin einmal gegen den Widerstand der Schwerkraft gekommen; dazu war Arbeit nötig, und der Gegenwert dieser Arbeit liegt in dem Stein verschlossen. Der Stein enthält aber noch andere Energieformen. Er besteht aus chemischen Verbindungen irgendwelcher Art, und in diesen ist eine andere Energieform, die chemische Energie aufgehäuft. Ferner enthält der Stein noch Wärmeenergie, ferner z. B. Volumenergie, Oberflächenenergie und endlich die ungeheuren Mengen an Energie, die mit der Masse als solcher verbunden sind (s. u.).

In dem System Stein sind also verschiedene Energieformen vorhanden. Es ist nun ungemein wichtig zu wissen, daß wir die wirklich in diesem Stein vorhandene Gesamtmenge an Energie überhaupt nicht kennen, weil wir sie nicht messen können. Nur wenn sich irgendeine Teilmenge der Energie in Bewegung setzt, wenn Arbeit irgendwelcher Art geleistet wird, dann können wir an diesem Maßstab die Änderung der Energie messend verfolgen. Diese Arbeit kann sowohl auf Kosten der innewohnenden Energie des Systems selber geleistet werden, dann vermindert sich der Energievorrat des Systems um eben diesen Betrag, oder aber es wird an dem System Arbeit aufgewendet, dann wird ihm Energie zugeführt, sein Vorrat vermehrt sich, aber auf Kosten der Energie eines anderen Systems, wie dies beim Heben des Steins durch Menschenkraft der Fall ist. Außer wirklicher Arbeit, worunter wir mechanische, chemische, elektrische Arbeit verstehen können, kommen dann noch Änderungen der Wärme in Betracht. Auch diese bewirken Vermehrungen oder Verminderungen des Gesamtvorrates, je nachdem das System auf Kosten seiner eigenen Energie Wärme abgibt, oder ob es irgendwie auf Kosten zugeführter Energie, sei es Wärme oder elektrische Energie, seinen eigenen Wärmevorrat vermehrt.

Immer also messen wir nur Energieverschiebungen, niemals die wirkliche Gesamtenergie. Daß diese Gesamtenergie ganz ungeheuer groß ist im Vergleich zu den Energieverschiebungen, die wir zu messen gewohnt sind, zeigt der Zerfall der radioaktiven Stoffe, bei dem wir Energieverschiebungen kennen gelernt haben, die millionenfach größer sind, als die bisher bekannten, und auch bei diesen wird nur ein ganz geringer Teil der wahren Gesamtenergie der beteiligten Stoffe umgesetzt. Dieser Vorrat an Gesamtenergie läßt sich auf Grund der Relativitätstheorie auf über 20 Billionen Kal. pro Gramm Stoff veranschlagen *(Planck)*.

§ 3a. Die **Relativitätstheorie** hat nämlich Masse und Energie in enge Beziehungen gesetzt und damit nichts Geringeres zuwege gebracht, als beide Grundgesetze der Natur zu Einem zu verschmelzen.

Während man nämlich früher die Masse als unabhängig von der Geschwindigkeit, d. h. der Bewegungsenergie, ansah, ist nach *Einstein* die Masse abhängig von der Geschwindigkeit, und zwar von dem Verhältnis der Eigengeschwindigkeit[1]) v zur Lichtgeschwindigkeit c. Mit zunehmendem v nimmt m, die „Masse der Bewegung“ gegenüber der „Ruhemasse“ m_0 zu nach der Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c_2}}}.$$

Wenn v sehr klein gegenüber c ist, wie bei fast allen irdischen Vorgängen, so ist m praktisch $= m_0$, die Massenänderung unmerklich; wenn aber $v = c$, wenn sich also der Körper mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, wird $\frac{v^2}{c^2}$ gleich Eins, und $m =$ unendlich, und schon bei sehr schnell bewegten Körpern wie manchen Elektronen (α-Strahlen) ungeheuer groß, wenn $\frac{v^2}{c^2}$ fast gleich Eins wird. Die Energie als solche erhöht also die „Masse“ des Körpers, und das läßt sich so ausdrücken,

[1]) Das heißt seiner relativen Geschwindigkeit in bezug auf den Beobachter.

daß die Energio als solche Trägheit, d. h. Masse besitzt, eine „scheinbare Masse“, wie man sie an den Elektronen schon vor längeror Zeit beobachtet und als elektromagnetische Masse bezeichnet hat. Jede Energie hat also Masse, deren Größe sich durch Division mit c^2 ergibt, denn die Massenänderung durch Bewegungsenergie vollzieht sich nach der einfachen Formel $m - m_0 = \frac{E}{c^2}$. Folglich hat aber auch jede Masse an sich einen ungeheuren Vorrat an Energie, weil hier c^2 als Multiplikator eingeht, denn nach *Einstein* gilt ganz allgemein für jede Energie die Relation zur Masse $E = mc^2$. Nach *Mie* (Die Gravitationstheorie, Leipzig 1922) ist die Masse, also die Körperwelt, nichts anderes, als Zusammenballungen von Energie an gewissen Punkten des Raumes. Da es nach diesen neuen Theorien wohl überhaupt nur oine Energieform, die elektromagnetische Energie gibt, so sind also alle Massen, d. h. Körper, wie sie die Chemie und Physik untersucht, nichts anderes als solche Zusammenballungen von elektromagnetischer Energie auf engem Raume, und zwar von ungeheuren Mengen, wie die oben gegebene Zahl zeigt.

Wir ziehen aus diesen Ergebnissen von unermeßlicher Tragweite für unsere Zwecke hier zunächst nur die bescheidenere Folgerung, daß alle „Stoffe“ ungeheure Energiemengen enthalten, dio zum allergrößten Teile ruhond verharren, bei den gewöhnlichen Prozessen sich zahlenmäßig kaum ändern. Nur bei den radioaktiven Vorgängen treten erheblichere Mengen dieser ruhenden Energien der Atome in den Kreis der Nachweisbarkeit. Aber auch diese sind nur geringfügig im Verhältnis zur vorhandenen Energie.

Nur in einem grundsätzlich wichtigen Fall stoßen wir auf einen nennenswerten Energieverlust, wenn wir nämlich die Bildung komplizierterer Atome, zunächst des nächst einfachen Heliumatomes, aus Wasserstoff betrachten (§ 33). Hier tritt ein Massendefekt ein, wenn sich aus 4 H-Atomen mit je 1,008 ein Heliumatom mit 4,00 bildet; diese Umwandlung ist deswegen ein Verlust an Masse, weil dabei enorme Energiemengen abgegeben werden, die sich für ein He-Atom auf $6,7 \times 10^8$ Kal. berechnen.

§ 4. **Umsatz der Energien.** Von diesen ungeheuren Energiemengen der Stoffe kann der Chemiker um so eher absehen, als wir auf die Verwandlungen dieser Energien durchaus keinen Einfluß haben. Die Zersetzung der Radioelemente vollzieht sich von selbst, völlig unbeeinflußt durch irgendwelche Änderungen der Bedingungen, Temperatur usw. Die anderen Energieformen können wir beeinflussen, wir können ihre Umwandlungen willkürlich herbeiführen, und die Größe und Art dieser Umwandlungen mit willkürlich gewählten Maßstäben von einem willkürlich gewählten Nullpunkte an messen. Wenn wir also von dem „Energiegehalt" eines Systemes sprechen, meinen wir immer den Mehrgehalt gegenüber dem gewählten Nullpunkt.

Mit diesen menschlichen Hilfsmitteln gemessen, können wir nun den „Energiegehalt" irgendeines Systems an verwandelbarer Energie angeben, sie ist (wenn wir von jetzt an stets von der Energie der Lage eines Körpers absehen) durch die sog. Zustandsgrößen des Systems bestimmt, z. B. Volum, Druck, Temperatur, ferner Elektrisierung usw. Für den „Zustand" eines Körpers im chemisch-physikalischen Sinne genügen die ersten drei Größen eindeutig. Hier ist nun noch als sehr wichtig zu beachten, daß der derzeitige Energiegehalt eines bestimmten Systems nur durch diese Zustandsgrößen bestimmt ist, aber ganz unabhängig ist von dem Wege und der Art und Weise, wie das System in diesen Zustand gelangt ist. So z. B. ist es gleichgültig, ob ich einem Körper eine bestimmte Temperatur durch Zufuhr von Wärme oder Elektrizität gebe, oder sie durch Reibung erzeuge, oder durch eine chemische Reaktion: bei gleicher Temperatur ist auch der Energieinhalt der gleiche.

Es kann also ein Anteil des Energiegehaltes eines Systems dadurch erkennbar und meßbar werden, daß er sich auf dem Wege über Arbeit oder Wärme in eine andere Energieform umsetzt. Um nun einerseits die Abnahme an einer Energieform, andererseits die Zunahme an irgendeiner anderen messend zu verfolgen, muß man einen gemeinsamen Maßstab haben. Dafür ist nun die Formulierung zweckmäßig, daß jede Energie sich aus dem Produkt zweier

Faktoren zusammensetzt, die man als Quantitätsfaktor und als Intensitätsfaktor (Potential) bezeichnet. Bei dem gegebenen Beispiel des Steines war der Quantitätsfaktor das Gewicht, der Intensitätsfaktor die Strecke der Erhebung, der Hub von dem Punkte aus, wo er vorher gelegen hatte. Für die kinetische oder Bewegungsenergie sind die Faktoren die halbe Masse und das Quadrat der Geschwindigkeit, für Volumenergie Volumänderung und Druck, für die Wärme die Kapazität[1]) (Aufnahmefähigkeit) des Stoffes und die Temperatur, für die elektrische Energie die Elektrizitätsmenge und die elektromotorische Kraft (Spannung), für chemische Energie die wirksame Masse und die Affinität (§ 25). Nach diesen Maßen gemessen, sind also alle Energiemengen aufeinander zu beziehen, die in den konventionellen Maßen angegebenen Energiemengen, wie Calorie, Mkg., Watt usw., ineinander umzurechnen, und alle auf die absolute Einheit der Arbeit und der Energie, das Erg zu beziehen (s. Tab. § 164).

§ 5. Der **erste Hauptsatz der Energielehre** sagt nun aus, daß alle noch so verwickelten Umsetzungen von Energie immer äquivalente Zahlenwerte liefern, daß also der **Gesamtwert an umgewandelter Energie konstant** bleibt. Nur ihre Erscheinungsform und die materiellen Träger der Energie wechseln bei den Transformationen, die Zahlengröße der Gesamtenergie bleibt völlig ungeändert[2]). Wenn eine Energiemenge bestimmter Form scheinbar verschwindet, taucht an ihrer Stelle eine andere in demselben Ausmaße auf.

Umgekehrt ausgedrückt, wenn irgendwo Energie oder Arbeit auftritt, hat sie ihre Quelle im Verbrauch anderer Energie: Neuschaffung von Energie, das berühmte

---

[1]) Wärmekapazität auf 1 g bezogen ist die spezifische Wärme (§ 22), umgekehrt also Wärmekapazität = spezifische Wärme × Masse. Wählt man als Masseneinheit nicht 1 g, sondern ein Molekulargewicht, resp. Atomgewicht in Gramm, so erhält man durch Vervielfachung der spez. Wärme mit dieser Zahl in Gramm die sehr wichtigen Konstanten: Molarwärme resp. Atomwärme.

[2]) Dies ist nach dem § 4 Gesagten selbstverständlich, wenn es in letzter Linie überhaupt nur eine Energieform, die elektromagnetische, gibt.

Perpetuum mobile, die Schaffung von Arbeit aus dem Nichts, ist unmöglich.

Dies Gesetz gilt auch für die kompliziertesten Umwandlungen, wie ein Beispiel erläutern möge:

In der Kohle ist chemische Energie aufgespeichert. Ein Funke setzt die Kohle in Brand: ihre chemische Energie setzt sich in Wärmeenergie um, die nun imstande ist, Wasser in Dampf zu verwandeln und durch dessen Volumenergie eine Dampfmaschine zu treiben, also mechanische Arbeit zu leisten, Bewegungsenergie, lebendige Kraft zu erzeugen. An die Dampfmaschine ist ein Dynamo gekuppelt, der die Bewegungsenergie in elektrische umwandelt, die nun ihrerseits vielleicht Glühlampen speist, also Lichtenergie liefert, oder zur elektrischen Heizung dient, also wieder Wärme produziert, oder Metalle aus ihren Salzen ausscheidet, also wieder chemische Energie erzeugt, oder Wasser in ein höher gelegenes Reservoir pumpt und ihm dadurch Energie der Lage verleiht, die wiederum in Arbeit umzusetzen ist. Bei allen diesen zahlreichen Umwandlungen bleibt die Energiemenge konstant.

Wir haben oben bereits auseinandergesetzt, daß sich die Energieumsetzungen stets zunächst so vollziehen, daß aus der Veränderung einer Energieart Arbeit und Wärme entstehen, aus denen dann wieder erst neue Energieformen sich bilden können. Die Summe aller Verschiebungen soll aber nach dem I. Hauptsatz gleich Null sein, da ja die Gesamtmenge konstant bleibt. Das können wir in folgender einfacher Formel schreiben: Wir nennen U die Änderung der inneren Energie eines Systems (Gesamtenergie), A die Arbeit, Q die Wärme.

Und zwar wollen wir zunächst (willkürlich)[1]) positiv, also mit dem Vorzeichen + bezeichnen: Abnahme der in-

---

[1]) Für die Darstellung chemischer Prozesse ist es am bequemsten, die negative Änderung der inneren Energie, die bei allen freiwilligen chemischen Prozessen auftritt, als + U zu bezeichnen, ebenso die geleistete Arbeit + A; die abgegebene Wärme dagegen als — Q. Man kann aber gradesogut umgekehrte Vorzeichen wählen U wird bei chemischen Vorgängen häufig als q bezeichnet (Wärmetönung, § 54).

neren Energie, geleistete Arbeit und zugeführte Wärme (Wärmeaufnahme des Systems), negativ demnach Zunahme der inneren Energie, für das System aufgewendete Arbeit und abgegebene, aus dem System abfließende Wärme. Dann haben wir folgende Fälle: 1. Die gesamte Energieabnahme geht in Arbeit über, es ist $U = A$. 2. Die gesamte Energieabnahme liefert nur Wärme, es wird $U = -Q$. 3. Die gesamte Energie geht über teils in Arbeit, teils in Wärme, es wird $U = A + (-Q)$ oder $U = A - Q$. 4. Das System gibt Energie ab, leistet Arbeit, nimmt aber dabei noch von außen Wärme auf, es wird $U + Q = A$ oder $U = A - Q$. 5. Das System nimmt Wärme von außen auf, die z. T. zur Arbeitsleistung, z. T. zur Erhöhung der inneren Energie verwendet wird: Es ist $Q = A + (-U)$ oder $U = A - Q$.

Zahlenmäßig betrachtet ist also stets $\mathbf{U = A - Q}$, oder in Worten: Die Abnahme der Gesamtenergie ist gleich dem Überschuß der von ihr geleisteten Arbeit über die zugeführte Wärme; umgekehrt ist jede Arbeit gleich der Summe von umgesetzter innerer Energie und zugeführter Wärme: für jede Arbeit $A = U + Q$, andererseits die aufgenommene Wärme $Q = A - U$.

Werden die Verschiebungen äußerst klein, Differentiale, so schreibt man sie dU, resp. dA und dQ. Dabei rechnet man dann wieder als positiv die Energieabnahme, die geleistete Arbeit und die aufgenommene Wärme, wir erhalten dann als Maß der äußerst kleinen Arbeitsleistung: $dA = dU + dQ$.

Für chemische Vorgänge ist besonders wichtig der Fall 2, daß die gesamte Abnahme der inneren Energie in Wärme übergeht, wie dies bei allen chemischen Reaktionen geschieht, wenn weder elektrische noch Volumarbeit geleistet wird. In diesem Falle ist also $U = -Q$, die Reaktionswärme gleich der Gesamtenergie; und in diesem Falle bezeichnet man die auftretende (positive oder negative) Wärme als Wärmetönung q. Näh. § 54.

In anderen Fällen wird auch Arbeit geleistet, dann kann man nur von Wärmeentwicklung neben der Arbeit, aber nicht von Wärmetönung der Reaktion reden; solche Reaktionen sind z. B. gasbildende, bei denen Volumarbeit auf-

tritt, oder solche, bei denen elektrische Ströme sich ergeben. Solche Arbeitsleistungen können aber auch so erfolgen, daß außer der Abnahme der inneren Energie noch aufgenommene Energie zur Arbeit mitverwendet wird, oder auch nur zugeführte Energie die Arbeit leistet, die innere Energie sogar noch zunimmt (oben 5). Als einfaches Beispiel dafür sei angeführt die Verdampfung von Wasser: für ein Mol. = 18 g braucht man an äußerer Wärmezufuhr + Q = 9710 (kleine) cal. Davon werden verbraucht zu A, Überwindung des Atmosphärendruckes, 740 cal. Es bleiben also für Zuwachs an innerer Energie (— U) im Wasserdampf (Energie der Gase als Funktion der Temperatur, vgl. § 15) 8970 cal.

Der zweite Hauptsatz der Energielehre.

§ 6. Der erste Hauptsatz der Energielehre, die Konstanz der Energien, ist durchaus nicht ohne weiteres ersichtlich. Denn wenn wir eine Arbeit aufwenden, um eine Energie zu schaffen, und dann aus dieser Energie durch irgendeine Transformation neue Arbeit erzeugen, so ist niemals der Gewinn an irgendeiner gewünschten Energieform ebenso groß wie die Umsetzung der früheren, gemessen an den üblichen Maßstäben. Dies liegt in der Praxis zum Teil stets an der Unvollkommenheit unserer Maschinen, es treten rein tatsächliche Verluste ein, so durch Reibung, durch Stromverluste, Dampfverluste usw.

Aber ein anderer Teil dieses ständigen Verlustes liegt nicht an solchen Unvollkommenheiten menschlicher Werkzeuge, sondern ist einem Naturgesetz zuzuschreiben. Wir haben bereits gesagt, daß bei sehr vielen Umsetzungen einer Energieform in eine Arbeit nebenher noch Wärme entsteht, so bei elektrischen Umsetzungen als Widerstandswärme, bei mechanischen als Reibungswärme, bei chemischen als Reaktionswärme usw. Dieser Wärmebildung sind die theoretisch unvermeidlichen Arbeitsverluste zuzuschreiben. Diese Wärme bleibt zwar als Energiemenge erhalten, der I. Hauptsatz also in Kraft, aber sie verliert durch Abkühlung, durch

Verlust ihrer Intensität die Fähigkeit, in vollem Umfange wieder in Arbeit übergeführt zu werden. Die einmal abgegebene und abgekühlte Wärmemenge ist nicht ohne weiteres wieder ihrem Energiegehalt gemäß in Arbeit überzuführen. Wohl kann man Arbeit unbegrenzt und verlustlos in Wärme überführen, nicht aber umgekehrt. Diesen wichtigen Satz nennt man den II. Hauptsatz der Thermodynamik.

Gibt uns der I. Hauptsatz Auskunft über die zahlenmäßigen Verschiebungen der Energie, so lehrt uns der II. Hauptsatz die Richtung eines Vorganges kennen und damit, ob ein Vorgang unter bestimmten Bedingungen überhaupt eintreten kann; über beides sagt der I. Hauptsatz gar nichts aus.

§ 6a. Diese Fassung des II. Hauptsatzes haben wir zunächst gewählt, obgleich sie etwas zu eng ist, weil sie am sinnfälligsten ist, und weil sie uns sofort in die Fragen hineinführt, die uns hier am meisten bewegen, nämlich die Umsetzung chemischer Energie in Arbeit und Wärme, welch letztere nach dem Gesagten eben nicht unbegrenzt weiter in Arbeit umgesetzt werden kann, vielmehr unter Absinken ihrer Temperatur abgeleitet, zerstreut und damit entwertet wird.

Aus diesem Grunde ist irgend chemischer Vorgang, z. B. die Verbrennung von Wasserstoff an offener Luft, nicht umkehrbar oder irreversibel. Es gibt keine Möglichkeit, durch irgendwelche Maßnahmen die Reaktion so zu leiten, daß aus der Energie der Wärme die oxydierten Wasserstoffmoleküle mit ihrer chemischen Energie wieder aufgebaut werden. Solcher irreversiblen Vorgänge gibt es aber zahlreiche Typen, die alle als Belege für den II. Hauptsatz dienen können. Als wichtigste seien genannt: Ausdehnung eines Gases gegen ein Vakuum, Übergang von Wärme von einem Körper mit höherer auf einen solchen mit niedrigerer Temperatur (Wärmeleitung), und Erzeugung von Wärme durch Reibung. Alle diese Vorgänge sind erfahrungsgemäß niemals umzukehren, sie verlaufen streng in einer Richtung und sind das empirische Beweismaterial für den II. Hauptsatz. Mit Ausnahme des ersten Beispiels (Ausdehnung

eines Gases), aber eingeschlossen die chemischen Reaktionen sind alle diese irreversiblen Vorgänge verbunden mit dem Auftreten eines „Wärmeflusses“, d. h. Ableitung von Wärme unter Absinken ihrer Temperatur bis zum Ausgleich mit ihrer Umgebung. Und gerade in diesem Wärmefluß liegt ihre Nichtumkehrbarkeit und damit ihre Abhängigkeit vom II. Hauptsatz begründet. In diesem Sinne sind nun (praktisch genommen) alle Naturvorgänge irreversibel, bei allen entsteht neben irgendwelchen anderen Energieformen, die wir als „Arbeit“ zusammenfassen, auch Wärme, die „entwertet“ wird, und deshalb beherrscht der II. Hauptsatz das gesamte Naturgeschehen.

Bei dieser Vielseitigkeit ist es nicht zu verwundern, daß man zur begrifflichen Klarstellung des II. Hauptsatzes von den verschiedensten Ausgangspunkten vorschreiten kann, wie dies tatsächlich geschieht, ohne daß man seine Tiefen damit erschöpft. Auch die häufig verwendete Grundlage, daß erfahrungsgemäß „Wärme niemals von einem kälteren zu einem wärmeren Körper freiwillig und ohne Verlust übergeht“, ist nur ein anderer Ausdruck für die Irreversibilität der Wärmeleitung (s. o.).

Für unsere mehr chemischen Interessen mag folgende Fassung zunächst versucht werden:

Bei allen spontan eintretenden chemischen Prozessen mit Verminderung der chemischen (inneren) Energie entsteht neben einer anderen Energieform auch noch Wärme, die nicht in vollem Umfange wieder zur Leistung von Arbeit verwendbar ist. Und zwar liegt das daran, daß die Wärme ihre Temperaturhöhe einbüßt und sich mit der Temperatur der Umgebung in Einklang setzt. Denn jede Energie muß, um in Arbeit übergeführt zu werden, eine bestimmte Spannung (§ 4) oder ein Gefälle haben, wie dies am einfachsten an dem Beispiel des gehobenen Steines erkennbar ist, wo die Fähigkeit der Arbeitsleistung bei gleichem Gewicht des Steines von der Höhe seines möglichen Herniedersinkens abhängt; und diese Spannung ist eben bei der Wärmeenergie das Temperaturgefälle. Wenn also eine bestimmte Menge Wärme ihre Temperatur so weit eingebüßt hat, daß sie mit der Temperatur der Umgebung in Einklang ge-

kommen ist, so kann man aus dieser Wärmeenergiemenge nicht mehr in einem periodischen Kreisprozeß[1]) neue Arbeit wieder gewinnen, weil eben das Temperaturgefälle vollständig fehlt. So sind wir bei den Temperaturen, die auf der Erdoberfläche herrschen, ständig von einem ungeheuren Reservoir von Wärmeenergie umgeben, das aber trotzdem nicht zur Arbeit nutzbar zu machen ist. *Planck* drückt dies z. B. so aus: *„Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs[2])".*

Bei jedem Naturvorgang entsteht immer wieder solche abgekühlte, nicht mehr in einem umkehrbaren Prozeß zur Arbeitsleistung verwendbare Wärme, und deshalb sind alle Naturvorgänge irreversibel[3]).

Es sei aber betont, daß der II. Hauptsatz nicht nur die Zerstreuung von Wärme umfaßt. Das oben erwähnte Beispiel der Ausdehnung eines Gases gegen ein Vakuum, ferner die Diffusion zweier Gase ineinander sind Prozesse, die ohne Wärmeabgabe und überhaupt ohne jeden Energieumsatz verlaufen: trotzdem sind sie einseitig gerichtet, irreversibel, und wer-

---

[1]) Diese Einschränkung ist sehr wichtig und allein für den II. Hauptsatz entscheidend. Vorgänge, bei denen einmal der Umgebung Wärme entzogen wird, und auf deren Kosten Arbeit geleistet wird, gibt es genug; der einfachste ist die Ausdehnung eines Gases gegen einen Druck unter Aufnahme von Wärme aus der Umgebung. Aber dieser Vorgang ist nicht zum Ausgangspunkt zurückzubringen, kann also nicht periodisch werden. Dasselbe gilt für chemische Arbeitsleistung unter Wärmeabsorption (§ 26).

[2]) *Wilh. Ostwald* hat diese Unmöglichkeit als die präzisiert, ein „Perpetuum mobile II. Ordnung" zu erzeugen (§ 5).

[3]) Reversible Vorgänge treten nur dann auf, wenn es sich um Gleichgewichte handelt, die durch sehr kleine Änderung der Bedingungen verändert werden, beim Aufheben der Änderung wieder zurückkehren. Ein solcher Vorgang ist z. B. die Bindung von Sauerstoff an den Blutfarbstoff Hämoglobin. Bei jedem Sauerstoffdruck stellt sich ein bestimmtes Gleichgewicht her: $Hb + O_2 \leftrightarrows HbO_2$. Wird nun der Sauerstoffdruck etwas kleiner, wird etwas $Hb\,O_2$ gespalten, wird er etwas größer, wird wieder etwas gebunden. Dieser Vorgang ist also praktisch reversibel. Ferner treten annähernd reversible Vorgänge auf bei der Überführung von chemischer in elektrische Energie, z. B. in den galvanischen Elementen (§ 60).

den somit vom II. Hauptsatz beherrscht (ihre „Entropie“ nimmt zu. vergl. § 10). Nur am wichtigsten, speziell für den Chemiker, ist die Rolle der Wärme für den II. Hauptsatz. eben ihre Zerstreuung und Entwertung.

§ 7. Dieser Unterschied der Wärmeenergie gegenüber allen anderen Energiearten, daß sie ganz prinzipiell niemals ohne Verlust in andere Energiearten überführbar ist, liegt tief begründet in dem Wesen der Wärmeenergie selbst. Man kann sich dies im Groben ungefähr folgendermaßen vorstellen:

Die Wärmeenergie unterscheidet sich dadurch von allen anderen Energiearten, daß sie nicht wie diese eine gerichtete oder geordnete Energie ist, sondern vielmehr eine ungeordnete. Der Wärmeinhalt eines Stoffes ist nämlich nichts anderes als die ungleichmäßig vor sich gehende Bewegung seiner kleinsten Teile (vgl. § 49). Die Größe der Wärmeenergie eines Körpers ist gleich der Summe der Größen aller kinetischen und potentiellen Energien seiner Moleküle. Aus dieser Überlegung heraus ist es nicht schwer, sich vorzustellen, daß von dieser ungeordneten Bewegung, die wir als Wärme bezeichnen, bei der Überführung in eine geordnete, gerichtete Bewegung. die wir als äußere Arbeit bezeichnen, ein großer Teil verloren gehen muß. Oder aber, anders betrachtet, daß es einer Arbeit bedürfte, um diese ganze, ungeordnet schwingende und sich fortbewegende Energie wieder in eine gerichtete, Arbeit leistende Energie überzuführen, d. h. also, daß der komplette Übergang von Wärme in Arbeit seinerseits der Aufwendung von Arbeit bedarf, was immer wieder auf denselben Grundgedanken hinausläuft, daß eben Wärme nicht ohne Verlust in Arbeit übergeführt werden kann.

Diese Sonderstellung der Wärme. daß sie eben zerstreute, „entwertete“ Energie ist, macht auch eine Einschränkung der oben gegebenen Definition des Energiebegriffes notwendig. Denn die Umwandlung von Energie in Arbeit ist eben nur so lange unbeschränkt, als nicht ein Teil der Energie in Wärme übergeht, von der immer nur ein Bruchteil in eine andere, wieder zur Arbeitsleistung fähige Energieform übergehen kann. So ist es denn am klarsten, wenn wir die Wärme ganz von dem Begriff der „Arbeit“ lostrennen, und

als Arbeit nur solche Energietransformationen gelten lassen, die zu neuen Energieformen führen, die wieder restlos transformiert werden können: wir können also von elektrischer, mechanischer, chemischer Arbeit sprechen, die ineinander übergeführt werden können. Sobald aber Wärme auftritt, entsteht bei diesen Wechselvorgängen ein nicht wieder einzubringender Verlust an „Wert" der Energie. Diese Dinge sind auch für chemische Grundfragen von größter Bedeutung.

Sehr schön drückt den Geist des II. Hauptsatzes *A. Sommerfeld* in seinem klassischen Buch „Atombau und Spektrallinien" III. Aufl. S. 43 folgendermaßen aus:

„*Die Thermodynamik .... lehrt die Temperatur als Maß für die Wertigkeit der Wärme kennen. Wärme von höherer Temperatur ist edler und arbeitsfähiger, d. h. in Arbeit verwandelbarer, als Wärme von niedriger Temperatur. Arbeit kann als Wärme von unendlich hoher Temperatur, als unbedingt verwertbare Wärme angesprochen werden.*"

Aus diesen Andeutungen über das Wesen des II. Hauptsatzes möge für den Anfänger als wichtigster Schluß der gezogen werden, daß, wenn man ein gegebenes Quantum Wärmeenergie in irgendwelche Arbeit überführen will, dies niemals ganz reversibel und vollständig geschehen kann, sondern daß bei diesem Übergang von Wärme in Arbeit immer ein Bruchteil von irreversiblen Vorgängen übrig bleibt, und zwar ein Absinken der Intensität der Wärmeenergie von höherer auf niedere Temperatur bis zu einem Ausgleich mit der Umgebung. Nehmen wir das Beispiel der Dampfmaschine, so wird von der durch die Verbrennung der Kohle erzeugten Wärmeenergie ein großer Teil unnütz mit dem erwärmten Kondenswasser fortgeschleppt, und nur ein Bruchteil gelangt als mechanische Arbeit zur Ausnutzung. Die Größe des verwendbaren Wärmeanteils hängt, wie erwähnt, von dem Temperaturintervall ab, wird also um so größer, je heißer der Dampf ist und je kälter der Kondensator (Näh. s. u.). Genau dasselbe vollzieht sich bei allen chemischen Reaktionen, bei denen Wärme erzeugt wird: es kann immer nur ein Teil in andere Ener-

gien übergeführt werden, während ein anderer Teil an die Umgebung durch Temperaturausgleich abgegeben wird.

§ 8. Leider ist es fast unmöglich, rein begrifflich sich den vollen Inhalt des II. Hauptsatzes klarzumachen. Man kommt ohne die mathematische Formulierung nicht aus. Die Ableitungen, die ich hier nicht wiedergeben kann, gehen meist von der Fiktion aus, man könnte aus einer Wärmemenge ohne jeden Verlust nach außen und ohne Temperaturänderung (isotherm)[1]) in einem völlig umkehrbaren Kreisprozeß (Arbeit — Wärme — Arbeit) Arbeit gewinnen, die dann ein Maximum darstellt, weil die auch in diesem Fall noch übrig bleibende Wärme überhaupt nicht mehr in Arbeit überführbar ist. Solche Prozesse gibt es nun in der Natur nicht, weil stets Verluste durch Reibung, Strahlung usw. eintreten und auch die Temperatur des arbeitenden Systems nicht unverändert zu halten ist; die wirklich zu gewinnende Arbeit ist also immer kleiner als dies theoretische Maximum. Die maximale Arbeitsausbeute eines idealen Kreisprozesses ergibt sich dann, wenn eine Wärmemenge Q durch Absinken von der absoluten Temperatur[2]) T_2 zu der absoluten Temperatur T_1 Arbeit leistet, als $A = Q \frac{T_2 - T_1}{T_2}$,

[1]) Der Begriff des „isothermen“ Vorganges ist eine notwendige Fiktion eines idealen Grenzfalles. Man stellt sich vor, daß eine jeweilig äußerst kleine Wärmemenge dQ dem System zugeführt wird, und dann sofort in eine äußerst kleine Arbeit dA übergeht, ohne daß es durch Abkühlung usw. zu einem irreversiblen Wärmeverlust kommt. Dann dürfte sich also in dem arbeitenden System trotz Wärmezufuhr die Temperatur nicht ändern, und deswegen nennt man den Vorgang „isotherm“. Den Gegensatz zu den isothermen Vorgängen bilden die sog. „adiabatischen“; bei diesen gilt die Fiktion, daß der Wärmeaustausch durch eine völlig undurchdringliche Hülle ganz verhindert ist. Dann ist also dQ = Null, es kann Wärme weder zutreten noch abgegeben werden. Geht in einem solchen System Wärme in Arbeit über, so sinkt also die Temp. des Systems. Ein solcher Vorgang ist z. B. die schnelle Expansion komprimierter Gase in den Kältemaschinen. Völlig adiabatische Vorgänge kommen in der Natur ebensowenig vor, wie völlig isotherme, beides sind eben konstruierte Grenzfälle, um die Grundgesetze abzuleiten

[2]) Die „absolute Temperatur“ T zählt vom absoluten Nullpunkt — 273° (§ 15).

ist also proportional dem Verhältnisse des verfügbaren Temperaturintervalls zur Ausgangstemperatur T_2. Nach dieser Formel ist also A immer kleiner als Q; beide Größen nähern sich aber immer mehr, je mehr T_1 gegen Null hinstrebt, beim absoluten Nullpunkt wird also $A = Q$. Hat aber die Spannung $T_2 - T_1$ kleinere Werte, so wird der „Wirkungsgrad" des Vorganges, die Größe A/Q klein. Eine (Niederdruck-)Dampfmaschine arbeitet z. B. mit Dampf von ca. 100^0 ($= 373^0$ absolut) und Kondenswasser von ca. 30^0 C. Es ist also $T_2 - T_1 =$ ca. 70^0, $T_2 = 373^0$ (abs.). Dann wird $A/Q =$ ca. 18 %. 18 % wäre also der ideale Wirkungsgrad einer verlustlos arbeitenden Dampfmaschine, der in der Praxis auf etwa 12 % sinkt.

Ist das Intervall $T_2 - T_1$ äußerst klein $= dT$, so daß die Wärme nur von $T + dT$ auf T sinkt, so ist die zu diesem Intervall gehörige sehr kleine Arbeit

$$dA = Q \frac{(T + dT) - T}{T + dT} \text{ oder } dA = Q \frac{dT}{T}.^{1)} \qquad (1)$$

$+ Q$, die vom arbeitenden System aufgenommene Wärme, welche isotherm die Arbeit dA leisten soll, die sog. „latente Wärme" des arbeitenden Vorganges, wird dann $Q = T \frac{dA}{dT}$, also gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplizierten Temperaturkoeffizienten[2]) der maximalen Arbeit, der positiv oder negativ sein kann, und die Abhängigkeit der max. Arbeit von den Änderungen der Temp. ausdrückt (§ 56).

Endlich kann man noch Q nach der Formel des I. Hauptsatzes $U = A - Q$ (§ 5) eliminieren, dann erhalten wir die allgemeinste Fassung für den maximalen Arbeitsgewinn, den ein isotherm und reversibel verlaufender Vorgang auf Kosten einer Energieabnahme U bei der Temp. T leisten kann:

---

[1]) Eigentlich $dA = Q \frac{dT}{T + dT}$; doch kann man den unendlich kleinen Summanden dT vernachlässigen.

[2]) Der Differentialquotient $\frac{dA}{dT}$ ist eben der Ausdruck dafür, wie sich A ändert, wenn sich T ändert („dA nach dT").

$$A = U + T \frac{dA}{dT} \qquad (2)$$

als Zusammenfassung beider Hauptsätze der Thermodynamik *(Helmholtz)* (Näh. § 56).

§ 9. Schließlich gibt es noch eine Art, diese wichtigen Grundprinzipien zu betrachten, die gerade für chemische Vorgänge von großer Bedeutung ist, indem man nämlich den Begriff der „freien Energie" *(Helmholtz)* einführt. Diesen kann man sich folgendermaßen versinnbildlichen: Der gesamte Energieinhalt eines Systems setzt sich aus zwei verschiedenen Energiearten zusammen. Die eine Art ist Wärme oder kann bei irgendeiner Transformation stets nur in Wärme übergeführt werden. Diese Energie ist also in ihrer Umwandlung „gebunden". Ein anderer Anteil aber kann in äußere Arbeit irgendwelcher Art übergeführt werden, ist also in seinen Umwandlungsmöglichkeiten frei und wird deshalb als freie Energie oder verfügbare Energie bezeichnet. Je größer die Abnahme der freien Energie (F) eines Systems ist, desto mehr Arbeit kann bei isothermer und reversibler Leitung aus dieser Transformation gewonnen werden. Es ist also bei reversiblen Vorgängen gleichbedeutend, ob man das Resultat, nämlich den Gewinn an Arbeit, oder die Ursache, die Verminderung an freier Energie des Systems, als Maßstab nimmt. In der Tat kommen beide Bezeichnungen so gut wie gänzlich auf dasselbe heraus, es ist bei isothermen und reversiblen Vorgängen also die Abnahme der freien Energie gleich dem Gewinn an Arbeit: $A = -F$, und $-F$ wird bei chemischen Vorgängen geradezu das Maß der Affinität der Reaktion (§ 25). Bei irreversibler Leitung, also Wärmeverlusten, wird die gewonnene Arbeit kleiner als die Verminderung der freien Energie, $A < -F$. Dies ist bei allen Naturvorgängen der Fall. Und leitet man den Vorgang so, daß $A =$ Null wird, so geht die ganze umgewandelte Energie in Wärme über, freie so gut wie gebundene. Dann erhält man bei chemischen Reaktionen die Wärmetönung als Maß von U (§ 56).

Den Unterschied zwischen freier und gebundener Energie

mag folgender Vergleich illustrieren: Ein kg Wasser von 0° C befinde sich in einer Höhe von 2000 m und fließe bergab. Ist es am Meeresniveau angelangt, so hat es durch den Fall 2000 mkg Arbeit auf Kosten seiner Energie der Lage geleistet. Inzwischen aber habe es durch irreversible Wärmezufuhr (Sonnenstrahlung) eine Temp. von 20° C angenommen. Das bedeutet aber einen *Energiezuwachs* von 20 großen Kalorien oder 20 mal 427 mkg (§ 2), also rund 8500 mkg, der dem Verlust von 2000 mkg gegenübersteht. Während also die Gesamtenergie des Kilo Wassers um ca. 6500 mkg *zugenommen* hat, kommt dieser Zuwachs ausschließlich auf Rechnung der gebundenen Energie, also des Wärmeinhalts, während die potentielle Energie, also die Arbeitsfähigkeit, um 2000 mkg abgenommen hat. Der Energiezuwachs dieser Wassermenge bildet also einen Teil des erwähnten ungeheuren Energiereservoirs, das zur Arbeitsleistung nicht zu verwenden ist. Denn wie aus dem gewählten Beispiel ohne weiteres ersichtlich, kann dieser Energiezuwachs niemals dazu dienen, daß der Vorgang nun etwa unter Arbeitsleistung umgekehrt verläuft, also das Wasser bergauf fließt. Ganz analog dieser arbeitsfähigen potentiellen Energie ist nun bei chemisch-physikalischen Systemen die *freie Energie*, die ebenfalls das *Maß der Arbeitsfähigkeit* darstellt.

Man kann den zweiten Hauptsatz also auch so fassen, daß ein spontan eintretender Vorgang *nur unter Verminderung der freien Energie* möglich ist, daß aber die Zunahme oder Abnahme der gebundenen Energie für die *Richtung eines Vorganges* ganz ohne Bedeutung ist.

Alle diese verschiedenen Möglichkeiten, den II. Hauptsatz zu beleuchten, kommen natürlich auf dasselbe heraus: immer ist die Möglichkeit der Arbeitsleistung das Entscheidende für die *Richtung* eines Vorganges.

Die wichtigste, ganz allgemeine Fassung des II. Hauptsatzes ist also die, daß *alle Naturvorgänge in einer bestimmten Richtung* verlaufen müssen, weil sie eben alle nicht umkehrbare Teilprozesse enthalten. Es wird also bei allen Naturvorgängen immer ein Teil geordneter Energie in ungeordnete Bewegung kleinster Teilchen, in Wärme verwandelt.

§ 10. Diesen ungeordneten Zustand der Bewegungen kann man aber als den wahrscheinlicheren ansehen. *L. Boltzmann* hat deshalb den zweiten Hauptsatz auch so gefaßt, daß alle Naturvorgänge einem immer größeren Maß von Wahrscheinlichkeit zustreben. So ist es „wahrscheinlicher", daß sich „Wärme" gleichmäßig verteilt, d. h. von einem wärmeren Körper nach allen Seiten hin auf kältere abgeführt wird, als daß sich Wärme verdichtet, d. h. von einem kälteren auf wärmere übergeht; wahrscheinlicher, daß sich die frei beweglichen Teilchen eines Gases so ausgleichen, daß keine Dichteunterschiede in der Gasmasse übrigbleiben, als daß sich in einem gleichmäßig verteilten Gase freiwillig Dichteunterschiede ausbilden. In beiden Fällen ist es also nicht etwa — durch ein Naturgesetz — ausgeschlossen, daß solche Vorgänge eintreten; sie sind eben nur unwahrscheinlich; d. h. sie treten bei einer großen Masse von Einzelteilen nur an äußerst wenigen, bei weniger Teilchen nur bei Annahme sehr langer Zeiten auf; sie kommen also praktisch nicht in Betracht. Mit dieser „statistischen Theorie" des II. Hauptsatzes (*v. Smoluchowski*) ist also ausgedrückt, daß er kein absolut geltendes Naturgesetz ist, sondern ein relatives, für alle Naturvorgänge in genügenden Grenzen geltendes Erfahrungsgesetz.

Der mathematische Ausdruck dieser Wahrscheinlichkeit, nämlich ihrem Logarithmus proportional, ist nach *Boltzmann* die Entropie (S), eine schon früher von *Clausius* eingeführte Funktion, die auf diesem Wege am ehesten gedanklich zu erfassen ist, während sie sonst nach ihrer Ableitung nur mathematisch zu umschreiben ist. Sie ist eine Funktion der Zustandsgrößen (Temperatur, Volumen) wie die Energie, und ebenso wie diese unabhängig von dem Wege, auf dem das System in den betreffenden Zustand gekommen ist.

Da die Entropie, wie gesagt, der Ausdruck der größeren Wahrscheinlichkeit eines Zustandes ist, so wächst sie eben mit der Zerstreuung der Energie. Es interessieren uns also hier nicht die Entropie (S) selbst als stationäre Eigenschaft eines Systems, vielmehr nur ihre Änderungen. Diese sind (zunächst bei idealen Gasen) definiert als bedingt durch

Änderung der inneren Energie U und des Volumens bei konstantem Druck, dividiert durch T:

$$dS = \frac{dU + pdv}{T}. \tag{3}$$

pdv kann ein arbeitsloser Volumzuwachs sein, wenn sich das Gas gegen ein Vakuum ausdehnt; dann bleibt U konstant (§ 48), dU wird also = Null, und die Entropie wächst proportional der Ausdehnung, d. h. es wächst die Zerstreuung, der Vorgang ist irreversibel. Wird aber die Volumvermehrung gegen einen Widerstand vorgenommen, so wird Arbeit geleistet, und zwar Volumarbeit, $dA = pdv$.

Damit wird die Ableitung der Entropiefunktion aus der Grundgleichung $dQ = dU + dA$ ersichtlich, da rechts nur T als Divisor dazukommt; es kann also $dS = \frac{dQ}{T}$ sein. Die Sache liegt so: wird zum Zwecke der Arbeit das Gas ohne Wärmezufuhr (adiabatisch) ausgedehnt, so ist die Arbeit pdv allein auf Kosten von U geleistet (+ U hier = Zunahme gesetzt, vgl. Fußnote zu § 5), es ist $pdv = - dU$ und $dS =$ Null, die Entropie konstant. Wird aber die Ausdehnungsarbeit $pdv = dA$ auf Kosten zugeführter Wärme Q geleistet, so ist nach § 5 $dU + pdv = dQ$ und

$$dS = \frac{dQ}{T}, \tag{4}$$

ebenso wenn bei konstantem Volumen ($dv = 0$) einfach ohne Arbeit Wärme zugeführt wird ($dU = dQ$).

Der jeweilige Zuwachs an Entropie ist gleich den jeweilig in das System eintretenden kleinsten Wärmemengen, jede dividiert durch ihre absolute Temperatur. Je höher diese Temperatur, desto geringer der Entropiezuwachs, d. h. die Entwertung der Wärme, desto höher die Arbeitsfähigkeit der Wärme.

Bei isothermen (nur bei solchen) Vorgängen kann man von der Beschränkung auf kleinste Wärmemengen (dQ) absehen, dann ist

$$S = \frac{Q}{T}, \tag{5}$$

also die Entropie gleich der Wärmekapazität (§ 4).

Es kommt dies wieder auf dasselbe heraus, daß die Intensität der Arbeitsfähigkeit einer gegebenen Wärmemenge um so größer ist, je höher ihre Temperatur, je kleiner mithin die Entropie.

Den Zusammenhang von Entropie und freier Energie (§ 9) vermittelt die *Helmholtz*sche Definition der freien Energie $F = U - ST$, wobei nach (5) bei isothermen Prozessen $ST = Q$, der Wärmeverschiebung ist. Es ist also die Entropie mal T gleich dem Anteil der Gesamtenergie U, der nicht frei, sondern gebunden ist. Mit der Verminderung der freien Energie oder Arbeitsfähigkeit geht also eine Zunahme der Entropie einher, die also das Maß der entwerteten, weil zerstreuten Wärme darstellt, und um so größer wird, je mehr T absinkt.

Die Entropie ist demnach als Funktion so gewählt, daß sie bei allen spontan eintretenden Vorgängen niemals kleiner werden kann. Im Grenzfall der reversiblen Vorgänge bleibt sie konstant, bei allen z. T. irreversiblen Vorgängen wird sie größer, und ist so der mathematische Ausdruck der größeren Wahrscheinlichkeit des Zustandes *(Boltzmann)*, oder der „größeren Vorliebe“ der Natur für den Zustand der „elementaren Unordnung“ *(Planck)*. Der Umstand, daß alle Naturvorgänge so verlaufen, führte *Clausius* zu seiner berühmten Fassung des II. Hauptsatzes, daß „die Entropie des Weltalls einem Maximum zustrebt“. Die Entropiefunktion ist für viele Zwecke sehr bequem, für chemische Betrachtungen aber entbehrlich.

Grundgesetze der Chemie.

§ 11. Die beiden grundlegenden Naturgesetze der Erhaltung des Stoffes und der Erhaltung der Energie beherrschen wie alle anderen natürlichen Vorgänge auch alle Vorgänge aus dem Gebiete der Chemie. Was sind nun aber chemische Vorgänge, wodurch unterscheiden sie sich von anderen, wie sollen wir das Gebiet der Chemie umgrenzen?

Die Begriffsbestimmung der Wissenschaft der Chemie ist schwierig, weil sie an den verschiedensten Stellen ihres Lehrgebäudes untrennbar mit der Schwesterwissenschaft der Physik zusammenhängt. Gerade die allerwichtigsten Grundlagen der Chemie, die wir z. T. in diesen

einleitenden Worten bereits erwähnt haben, die Lehre von der chemischen Energie, ferner die Atom- und Molekulartheorie. die Theorie der chemischen Affinität, die Elektrochemie, gehören so gut wie ganz dem Grenzgebiet an, das wir als physikalische Chemie zu bezeichnen pflegen. Es ist dies ja auch deswegen gar nicht verwunderlich, weil ja eben auch die chemische Energie bei der Umwandlung vollkommen den Energiegesetzen gehorcht, die alle anderen Naturwissenschaften beherrschen. Wir können also, wenn wir die Begriffsbestimmung der chemischen Vorgänge geben wollen, als einziges Kennzeichen eben nur das eine geben, daß chemische Vorgänge solche sind, bei denen chemische Energie umgesetzt, d. h. entweder neu gebildet oder zur Schaffung anderer Energien verbraucht wird[1]).

Aber diese streng wissenschaftliche Definition ist für den Anfänger unhandlich. In grober Andeutung kann man die Unterschiede etwa so versinnbildlichen: Physikalische Vorgänge sind solche, die nur in der **Anordnung** der kleinsten mechanischen Elemente eines Körpers Änderungen bewirken, nicht aber diese kleinsten Partikeln selbst einem sie verändernden Prozesse unterwerfen. Die Physik beschäftigt sich mit den Änderungen des Zustandes der Stoffe, mit ihren Eigenschaften, die Chemie mit den Änderungen der Stoffe selbst, ihrem inneren Aufbau. Einfache Beispiele aus der Physik sind: Magnetisiertes Eisen bleibt Eisen, zur Weißglut erhitztes Platin ändert seine innerste Natur nicht, Eis ist Wasser.

Beim Aufhören der eine physikalische Änderung bedingenden Ursache geht der Körper wieder in den

---

[1]) Auch diese Begriffsbestimmung ist mit dem Vordringen der Elektronenlehre ins Wanken geraten. Die chemischen „Affinitäten“ als Ausdruck der chemischen Kräfte sind elektrostatische Kräfte zwischen verschieden aufgeladenen Teilchen. Im rein theoretischen Sinne gibt es also gar keine „chemische“ Energieform, und die theoretische Chemie ist ein Teil der Elektrizitätslehre. Immerhin muß man aus didaktischen Gründen irgendwo eine Scheidelinie ziehen.

alten Zustand zurück. Anders bei einem chemischen Vorgang. Wenn wir Eisenfeile und pulverisierten Schwefel mischen, so erhalten wir ein Gemenge beider Stoffe, in dem Eisen- und Schwefelteilchen leicht voneinander getrennt werden können; z. B. läßt sich das Eisen mit Hilfe des Magneten entfernen, der Schwefel in einigen Lösungsmitteln auflösen. Bleibt das Gemisch trocken, so läßt es sich jahrelang unverändert aufbewahren; sobald es aber feucht wird, oder noch schneller beim Erhitzen, verwandelt es sich in eine homogene schwarze Masse, in der durch keinerlei physikalische Methoden mehr Eisen und Schwefel nachweisbar sind. Ein völlig neuer Körper, eine **chemische Verbindung**, das Schwefeleisen, ist das Resultat des Prozesses, entstanden durch Vereinigung der Bestandteile des Gemenges von Schwefel mit Eisen, die es also in gegenseitiger Bindung enthält.

Für die physikalischen Vorgänge, bei denen das Schwefeleisen etwa eine Rolle spielt, ist seine komplexe Natur völlig gleichgültig. Die Physik rechnet mit ihm als einem einheitlichen Körper, dessen Farbe, Glanz, Dehnbarkeit, Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, Durchsichtigkeit, Brechungsexponenten usw. usw. als „physikalische Konstanten“ sie bestimmt. Für sie ist es ein „Individuum“. Nicht so für die Chemie. Sie schaut tiefer, sie entdeckt, daß dieser homogene Körper zwei verschiedene einfachere Stoffe enthält.

§ 12. Zwei Methoden hat die Chemie, um diesen Nachweis zu führen, die **Analyse** und die **Synthese.** Erstere sucht ein gegebenes physikalisches Individuum zu sprengen, es in seine Bestandteile zu zerlegen; glückt dies, so ist der Beweis geführt, daß der Körper aus den gewonnenen Bruchstücken bestanden hat; die Synthese hat nachzuprüfen, ob es gelingt, durch Aufbau, durch Vereinigung der Bruchstücke den ursprünglichen Körper wiederherzustellen.

Natürlich kann auch die Synthese das primäre sein, den Anfbau bewirken, und Aufgabe der Analyse ist es dann, zu kontrollieren, ob das gewonnene Produkt sich in der Tat wieder in die alten Komponenten spalten läßt. So haben

wir durch Erhitzen des Gemenges von Schwefel und Eisen synthetisch ein Produkt erhalten, das wir Schwefeleisen benannt und als chemische Verbindung hingestellt haben; den Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung können wir dadurch erbringen, daß wir durch geeignete analytische Methoden aus dem Schwefeleisen Schwefel und Eisen darstellen.

Schwefel und Eisen sind also chemisch einfacherer Natur als Schwefeleisen. Sie sind durch chemische Eingriffe irgendwelcher Art nicht mehr weiter zu zerlegen[1], bestehen aus in sich gleichartigen Grundeinheiten (den Atomen, s. § 14), sind also keine chemischen Verbindungen mehr, sondern einfache Grundstoffe, **chemische Elemente** (s. a. § 17). Ihrer sind heute 89 bekannt, von denen die wichtigsten Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und die Metalle sind. Aus diesen 89 Elementen in mannigfachsten Kombinationen setzen sich sämtliche Substanzen der Erde zusammen, indem sich immer 2, 3 oder mehr Elemente miteinander verbinden.

Der Bequemlichkeit halber hat man für die einzelnen Elemente Symbole eingeführt, z. B. Wasserstoff (Hydrogenium) = H, Sauerstoff (Oxygenium) = O, Chlor = Cl usw. Die Kombinationen dieser Elemente in den Verbindungen bezeichnen die sog. chemischen Formeln, z. B. Fe Eisen, S Schwefel, also FeS Schwefeleisen.

Bei diesen Kombinationen spielen nun nicht nur die Art und Zahl der sich verbindenden Elemente eine Rolle, sondern vor allem die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten. So konnte eine fruchtbringende Forschung erst dann beginnen, als die Wissenschaft anfing, mit Wage und Maß an das Studium der chemischen Verbindungen heranzugehen; und *Laurent Lavoisiers* († 1792) unsterbliches Verdienst ist es, der quantitativen For-

---

[1]) Daß auch diese Grundstoffe wahrscheinlich in äußerst langsamem freiwilligen Zerfall begriffen sind, macht ihre Unterscheidung von chemischen Verbindungen nicht hinfällig. Diese Vorgänge vollziehen sich an den Atomen selbst, während die Zusammensetzung der Elemente aus gleichartigen Atomen, der Verbindungen aus ungleichartigen das Definitionsmoment bildet (vgl. § 17).

schung durch seine Arbeiten über die Zusammensetzung und Bildung des Wassers den Weg gewiesen zu haben, der allein zum Ziele führte, nämlich die Gewichtsverhältnisse der einzelnen chemischen Stoffe in ihren Verbindungen zu untersuchen.

§ 13. Im Anfange des 19. Jahrhunderts hatte dann *Proust* den Nachweis zu führen gesucht, der aber erst durch die umfassenden epochemachenden Arbeiten von *Berzelius* erbracht wurde, daß sich in jeder chemischen Verbindung die Elemente stets in gleichen Gewichtsverhältnissen finden. Dies ist das Gesetz der **konstanten Proportionen.** Mit einem Teil Wasserstoff verbinden sich stets 35,5 Teile Chlor, 80 Teile Brom, 127 Teile Jod, 8 Teile Sauerstoff, 4,7 Stickstoff usw. Doch spielen diese Zahlen nicht bloß in den Wasserstoffverbindungen eine Rolle, sondern sie kehren stets unwandelbar in allen Verbindungen wieder. Verbindet sich Chlor mit Jod, so entsteht wieder eine Verbindung, in der sich 35,5 Teile Chlor mit 127 Teilen Jod binden. Diese Zahlen stellen die Verbindungsgewichte (Äquivalentgewichte) der Elemente dar. Solche hat man schon früh für viele Elemente gefunden.

Doch ist das Gesetz, das man auch so formulieren kann: die Elemente verbinden sich stets im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte, in dieser Form zu eng. Denn es gibt Elemente, die untereinander mehrere Verbindungen eingehen, z. B. Schwefel und Sauerstoff, Stickstoff und Sauerstoff. In diesen Fällen sind natürlich die Proportionen nicht konstant, aber sie stehen dann in einem einfachen Verhältnis miteinander, im Verhältnis der Vielfachen einer rationalen Zahl. So binden z. B. 127 Teile Jod sowohl 35,5 Teile Chlor, als auch $3 \times 35{,}5$ Teile Chlor; Schwefel (32 Teile) sowohl 2×16, als 3×16 Teile Sauerstoff. Dies Gesetz heißt das Gesetz der multiplen Proportionen. (*Dalton* 1802.)

§ 14. Diese Feststellungen führten schon frühzeitig dazu, anzunehmen, daß es für jedes Element kleinste Teile von ganz bestimmtem Gewicht geben müßte, die mit eben diesem Gewicht sich mit dem entsprechenden

— „äquivalenten" — Gewicht eines anderen Stoffes, ebenfalls seinem kleinsten Massenteil verbinden. *Dalton* (1806) und *Wollaston*, die diese Theorie aufbauten, nannten die kleinsten Elementarteilchen **Atome**[1]).

Dies ist der ursprüngliche Sinn der Atomtheorie, daß sie über die Gewichtsbeziehungen der einzelnen Elemente in den Verbindungen Näheres aussagen, daß sie die gefundenen Gewichtsproportionen erklären soll. Wenn sich eben stets ein Atom, also ein unveränderlich festgelegter Massenteil eines Elements, mit einem andern Atom vereinigt, so muß die Gewichtsproportion eine konstante sein. Die multiplen Proportionen erklären sich dadurch, daß z. B. ein Atom Schwefel sowohl zwei Atome Sauerstoff, als auch drei Atome Sauerstoff binden kann. Es entstehen dabei zwei ganz verschiedene Körper, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, in denen natürlich die Gewichtsmengen des Sauerstoffs sich wie 2:3 verhalten. Durch die Atomtheorie wird aus dem vagen Begriff des Verbindungsgewichtes das feststehende Maß des Atomgewichtes, denn mit der Vorstellung eines Atoms als eines Massenteils ist notwendig die Vorstellung eines Gewichtsteils verbunden. Immerhin war diese Atomtheorie trotz ihrer großen Bedeutung noch in vielen Punkten unvollkommen. Man konnte nur relative Gewichte vergleichen; wenn sich aber z. B. mit 32 Teilen Schwefel einmal 32, einmal 48 Teile Sauerstoff verbanden, so konnte sowohl ein Atom Schwefel mit 2×16 resp. 3×16 Sauerstoff verbunden sein, wie auch mit 4×8 bzw. 6×8, es konnte auch der Schwefel schon aus 2×16 bestehen usw., das wirkliche Atomgewicht, auf eine feste Einheit bezogen, war so gar nicht zu finden. Ferner sagte die Theorie nichts darüber aus, in welcher Art sich denn die Atome zu Verbindungen zusammentäten, und wie die Verbindungen sich in ihrem Bau verhielten.

§ 15. Alle diese wichtigen Fragen wurden erst klar, als man die Atomtheorie durch die Molekulartheorie

---

[1]) von griech. τέμνειν (temnein) schneiden, mit α privativum, also „unzerleglich".

erweiterte, die ihrerseits ihren Ausgang nahm von der Untersuchung des Verhaltens gasförmiger Elemente und ihrer Verbindungen[1]).

Der Grund, warum man gerade an Gasen so fundamentale Aufschlüsse erhalten konnte, ist der, daß diese außer in ihren Gewichtsverhältnissen (wie alle Stoffe) auch in ihren **Volumverhältnissen** große Regelmäßigkeiten zeigen, so daß man durch Vergleichung zweier wichtiger Faktoren neue Schlüsse ziehen konnte.

Man kann nämlich gleiche Volumina gasförmiger Stoffe deshalb in Beziehungen setzen, weil für alle Gase, ob Elemente oder Verbindungen, zwei fundamentale Gesetze der Volumänderungen gelten.

1. Das *Boyle-Mariotte*sche Gesetz: Bei gleicher Temperatur ist das Volum eines Gases umgekehrt proportional dem Drucke. Es ist also stets das Produkt Druck (p) × Volum (v) konstant, und nur abhängig von der Masse des Gases:

Es ist ja $\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}$, folglich $v_1 p_1 = v_2 p_2$. Wähle ich nun für p einen Normalwert p_0, und zwar nach Übereinkunft den Druck einer „Atmosphäre" im Meeresniveau = 760 mm Quecksilber, und nenne ich v_0 das Volumen bei diesem Normaldruck und 0° C, so ist $\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p}$ oder $v = \frac{v_0 p_0}{p}$; also das gesuchte Volumen v gleich dem konstanten Produkt aus Volum und Druck im Normalzustand (0° und 760 mm) dividiert durch den tatsächlichen Druck.

Dies gilt aber nur bei gleicher Temperatur. Ändert sich diese, so ändert sich auch das Volumen, oder bei gleichem Volumen (im abgeschlossenen Raum) natürlich der Druck, das Produkt pv ist also abhängig von der Temperatur, und ändert sich stetig mit dieser. Dies drückt aus:

[1]) Wie wir noch sehen werden, gilt sie in ihrer strengsten Form tatsächlich nur für Gase (und einen Teil der Lösungen), da bei vielen Lösungen, Flüssigkeiten und festen Körpern neue Komplikationen eintreten.

2. Das *Gay-Lussac*sche Gesetz: Bei gleichem Druck ist die Volumänderung aller Gase proportional der Temperaturänderung. Die Volumzunahme beträgt pro Grad C $^1/_{273}$ des Wertes bei 0^0 C, der Proportionalitätsfaktor α ist also $= {}^1/_{273}$. Hat also das Gas bei 0^0 das Volum v_0, so hat es bei t^0 das Volum

$$v_t = v_0\,(1 + \alpha t) \text{ oder } v_t = v_0\left(1 + \frac{1}{273}\,t\right) = v_0\,(1 + 0{,}00367\ t).$$

Dies kann man aber wieder so schreiben:

$$v_t = v_0\left(\frac{273 + t}{273}\right),$$

und wenn wir nun die immer wiederkehrende Zahl $273 = 0^0$ C setzen (Temperatur von v_0 als Ausgangspunkt), so erhalten wir eine neue Rechnung mit vereinfachter Skala, nämlich $T_0 = 0^0$, $T_t = 0^0 + t^0$ C, die absolute Temperatur $T = 273 + t$ mit dem absoluten Nullpunkt (-273^0)[1]. Die Gleichung lautet dann $v_t = v_0\left(\frac{T}{273}\right)$; d. h. das Gasvolum ist glatt proportional der Anzahl Grade von T oder der absoluten Temperatur. Die Zählung von diesem absoluten Nullpunkte an hat für die Abhängigkeit der Gasvolume von der Temperatur den großen Vorteil, daß bei diesem Nullpunkt auch das Volumen = Null ist[2]) und stetig mit jedem Grad um $^1/_{273}$ zunimmt. Temperaturen unter diesem absoluten Nullpunkt kann es also nicht geben.

Wir erhalten also aus der für gleiche Temperatur geltenden Formel $pv = p_0 v_0$ die allgemeine Gasgleichung:

$$pv = p_0 v_0 \frac{T}{273} \text{ oder } v = \frac{v_0 p_0}{p}\,\frac{T}{273}.$$

[1]) genau $^1/_{273.2}$.

[2]) In Wirklichkeit ist dies nicht so, weil die Gasgesetze überhaupt nur annähernd stimmen, und um so weniger genau sind, je tiefer die Temperatur ist. Das Volumen Null bei -273^0 ist also eine theoretische Abstraktion. Praktisch erreichbar ist der absolute Nullpunkt nicht, man ist ihm aber schon sehr nahe gekommen. (durch Verdunstung flüssigen Wasserstoffes und Heliums).

In dieser Gleichung sind auf der rechten Seite p_0 als der Normaldruck von 760 mm Hg, und T für alle Gase gleich; nur v_0 erscheint noch variabel, und wir werden erst später sehen, daß auch diese Größe für alle Gase gleich ist (§ 21).

Es lautet also die Zusammenfassung beider Gesetze: **Das Volumen aller Gase ist direkt proportional der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional dem Druck.**

Die Gasgesetze gestatten es also, die Volumverhältnisse jedes Gases durch Bestimmung von Druck und Temperatur vergleichbar zu machen, indem man das gefundene Volum auf 0^0 und 760 mm Hg umrechnet, wie man sagt: reduziert[1]). Die reduzierten Volumina aller Gase sind also für alle weiteren Betrachtungen als vergleichbare Objekte anzusehen.

§ 16. Wenn wir nun noch das Selbstverständliche erwähnen, daß ein Liter Sauerstoff „reduziert" stets dasselbe Gewicht hat, und ein Liter Chlor ebenso, und daß ein halber Liter Sauerstoff die Hälfte von einem ganzen Liter Sauerstoff wiegt, so sehen wir, daß zwischen Gewicht und Volumen der Gase ebenfalls feste Beziehungen obwalten. Wenn man also aus den Volumverhältnissen der Gase Schlüsse zieht, so wird man diese auf die Gewichtsverhältnisse übertragen können.

Das fundamentale Experiment zur Aufklärung dieser Fragen ist nun das folgende:

Wasserstoff und Chlor vereinigen sich im Lichte zu Chlorwasserstoff. Man mag nun die Ver-

---

[1]) Weil diese Reduktion auf 0^0 und 760 mm im Laboratorium sehr oft ausgeführt wird, sei ihr Weg hier noch genauer angegeben. Das gefundene Volum sei v, der abgelesene Druck p, die Temperatur t^0 C. Dann gilt das Gesetz:

$$\frac{v \cdot p}{273 + t} = \frac{v_0\, 760}{273}$$

Es ist also das gesuchte reduzierte Volum

$$v_0 = v \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} = \frac{vp}{760 \times (1 + 0{,}00367\, t)}$$

Die üblichen Tabellen enthalten außerdem noch notwendige Korrekturen für Wasserdampfspannung, Barometer- und Thermometerablesung.

suchsbedingungen modifizieren, soviel man will: Stets vereinigen sich genau 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Chlor. Jedweder Überschuß des einen oder anderen Elementes bleibt unangetastet. Bei dieser Vereinigung bleibt das frühere Gesamtvolum ungeändert. 1 Liter Chlor + 1 Liter Wasserstoff geben 2 Liter Chlorwasserstoff.

Nehmen wir an Stelle des Chlors Sauerstoff, so verläuft der Vorgang anders. Es vereinigen sich stets und unabänderlich 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff zu Wasser. Hierbei werden aber auch nur 2 Volume Wasserdampf gebildet[1]). Das Gesamtvolumen vermindert sich also um $^1/_3$, aus 2 Litern Wasserstoff + 1 Liter Sauerstoff werden 2 Liter Wasserdampf. Genau so ergeben 1 Liter Stickstoff und 3 Liter Wasserstoff ebenfalls nur 2 Liter Ammoniak; und ebenso verläuft bei vielen anderen Reaktionen zwischen Gasen der Prozeß: es werden aus den verschiedenen Vielfachen der Volume stets 2 Volume der neuen Verbindung gebildet *(Gay-Lussac 1808).*

Zur Ausführung dieses Versuches füllt man einen graduierten Glaszylinder bis an den Rand mit Quecksilber, stülpt ihn unter Quecksilber um und läßt nun die gewünschten Gasvolume in den Zylinder eintreten. Vereinigt man nun die Gase, z. B. durch den elektrischen Funken, so kann man das neugebildete Volumen an der Stellung des Quecksilbers ablesen.

Wohin verschwinden die scheinbar verloren gegangenen Gasvolume? Oder vielmehr wohin verbergen sie sich, denn daß sie de facto vorhanden sind, zeigt jede Wage, die das unveränderte Gewicht des Ganzen angibt. Zur Erklärung dienen folgende theoretische Betrachtungen, die die Grundlage der Molekulartheorie der Gase bilden:

§ 17. Wir nehmen eine gewisse Quantität einer chemischen Verbindung, sagen wir Chlorwasserstoff. Wir können nun diese Quantität verkleinern, in beliebige Teile teilen, diese Teile weiter teilen und so fort. Diese Teilung muß ein Ende nehmen; wir müssen schließlich an eine

[1]) Natürlich oberhalb 100° C, weil sonst das Wasser sich verdichten würde.

Grenze kommen, wo ein weiteres Teilen nicht mehr möglich ist.[1])

Wir finden also, daß Chlorwasserstoff — und ebenso natürlich alle anderen Substanzen — aus einer Anzahl kleinster, unteilbarer Partikelchen besteht; und diese mechanischen Urbestandteile der Körper nennen wir **Moleküle**[2]). Der Stoff besteht also aus Molekülen, von denen jedes einzelne Träger seiner Eigenschaften ist. Jedes dieser Moleküle ist noch Chlorwasserstoff; nun wissen wir aber, daß dieser aus Chlor und Wasserstoff besteht; also muß auch das einzelne Molekül aus Chlor und Wasserstoff bestehen: das „unzerlegliche“ Molekül besteht doch noch aus zwei Teilen. Um dieses Dilemma zu lösen, hat man angenommen, daß die Moleküle zwar mechanisch unteilbar sind, daß sie aber doch noch chemisch teilbar sind. Diese chemischen Grundpartikeln bezeichnen wir als **Atome.** Die Moleküle der Verbindungen enthalten also Atome von verschiedener Natur.

Alle Körper bestehen aus mechanisch unteilbaren kleinsten Teilchen, den **Molekülen;** diese sind wieder zusammengesetzt aus den chemischen Grundeinheiten, den **Atomen.** Der Molekülbegriff ist also von Anfang an der einer mechanisch gedachten letzten Einheit, der Atombegriff der einer chemisch wirksamen letzten Einheit. Nur so können wir uns die gewaltigen Verschiebungen klar machen, die das Verhältnis beider Begriffe erlitten hat, ohne daß dadurch die Grundbegriffe erschüttert worden sind. Ursprünglich glaubte man, daß jedes Molekül aus zwei oder mehreren chemischen Wirkungseinheiten, Atomen besteht.

Dieser klassische Molekülbegriff gilt auch heute noch für alle chemischen Verbindungen, die man unzersetzt in den Gaszustand überführen kann und sehr viele in echter Lösung; ferner für einige vergasbare Elemente (Chlor, Phosphor, Sauerstoff, Wasserstoff usw.).

---

[1]) Daß dies tatsächlich so ist und die Ursache dafür in sehr starken elektrischen Anziehungskräften liegt, werden wir §§ 32, 33 sehen.

[2]) Verkleinerungsform (molecula) von moles die Masse.

Die erste Einschränkung formaler Natur erfuhr der Molekülbegriff dadurch, daß man erkannte, daß bei vielen Elementen Atom und Molekül identisch sind. Die Edelgase und alle Metalle haben „einatomige Moleküle“.

Die zweite, tiefgreifendere, war die Erkenntnis, daß in sehr vielen Fällen weder Moleküle im klassischen Sinne, noch „Atome“ schlechthin die Stoffe aufbauen, sondern Ionen, d. h. elektrisch einseitig aufgeladene Atome. Dies gilt nicht nur für viele Lösungen mit ihrer elektrolytischen Dissociation, sondern auch für viele feste Körper, wenn diese aus Salzen u. dgl. bestehen. Hier gibt es also überhaupt keine Moleküle. (Näh. § 47.)

Klar und einfach liegen also die Dinge nur bei den gasförmigen Verbindungen. Hier bestehen freie Moleküle als letzte Einheit, die nun mehrere Atome als chemische Wirkungseinheit enthalten.

§ 18. Nach diesen Auseinandersetzungen müssen wir auch unseren schon des öfteren gebrauchten Symbolen für die Elemente einen anderen Sinn unterlegen. Sie bedeuten uns nicht mehr bloß das Vorhandensein des Elementes, sie haben nicht mehr bloß qualitative Bedeutung; sie versinnbildlichen jetzt eine Quantität, nämlich ein Atom des Elementes; O ist also ein Atom Sauerstoff, H ein Atom Wasserstoff, Cl ein Atom Chlor. Und wir schreiben sie in den sogenannten chemischen Formeln nur in diesem Sinne. Also bedeutet z. B. die Formel HCl eine Verbindung eines Atoms H mit einem Atom Cl zu einem Molekül HCl, H_2O diejenige von zwei Atomen H mit einem Atom O zu einem Molekül H_2O. So muß die chemische Formel eines gasförmigen Elementes auch die Molekularformel sein, z. B. O_2, Cl_2, da ja auch diese Moleküle 2 Atome enthalten.

Wie haben wir uns nun den Vorgang einer chemischen Reaktion vorzustellen, z. B. zwischen Chlor und Wasserstoff? Wir haben ein Chlormolekül, das aus 2 Chloratomen besteht, und ein Wasserstoffmolekül, das aus 2 Wasserstoffatomen besteht:

Cl Cl	+	H H

Jetzt tritt die „*Reaktion*" ein. Zu diesem Zweck müssen die Moleküle sich spalten; momentan werden die Atome frei, um sich sofort in anderer Weise wieder zusammenzuschließen, so daß *Chlorwasserstoffmoleküle entstehen.*

H Cl	+	H Cl

Zwei Moleküle sind in Reaktion getreten, zwei andere sind das Resultat. *Ihre Anzahl bleibt unverändert.* Ein anderes Beispiel:

Aus 2 Molekülen Wasserstoff und einem Molekül Sauerstoff bilden sich 2 Moleküle Wasser nach folgendem Schema:

H H H H	+	O O	=	H H O	+	H H O

Die Zahl der Moleküle ist während der Reaktion *nicht* unverändert geblieben: aus *drei* ursprünglich vorhandenen Molekülen sind *zwei* geworden. Die Anzahl der *Atome* ist unverändert, nur ihre *Anordnung* in den Molekülen hat sich geändert.

Was wir hier mit einem oder wenigen Molekülen vorgenommen haben, vollzieht sich in derselben Weise mit Tausenden und Millionen von Molekülen.

§ 19. Nur ein Glied der Kette zwischen unseren letzten Molekularbetrachtungen und der vorhin empirisch konstatierten Tatsache, daß 2 *Volume* Wasserstoff mit 1 *Volum* Sauerstoff 2 *Volume* Wasserdampf geben, fehlt uns noch: *die Beziehung zwischen den Molekülen und dem Volumen der angewandten Gase.* Auch diese ist leicht zu konstatieren: Das gleichmäßige Verhalten aller Gase bei Änderungen von Druck und Temperatur machte es sehr wahrscheinlich, daß bei allen Gasen die Elementarteilchen sich in gleichen Entfernungen befinden, und dies in Verbindung mit der Molekulartheorie

drückt ein sehr wichtiges Gesetz aus: **Das *Avogadro*-sche Gesetz.** (Graf *A. Avogadro* 1811.)

Bei allen Gasen ist in gleichem Volumen eine gleich große Anzahl von Molekülen vorhanden, oder was dasselbe besagt, eine gleich große Anzahl von Molekülen nehmen im Gaszustand stets den gleichen Raum ein, vorausgesetzt natürlich, daß Druck und Temperatur gleich sind. Nun ist der Verlauf der Reaktion völlig klar:

Enthält ein Liter Chlor n Moleküle, so enthält ein Liter Wasserstoff ebenfalls n Moleküle. Bei ihrer Vereinigung erhalten wir 2 n Moleküle = 2 Liter Chlorwasserstoff. Dagegen ergeben 2 Liter Wasserstoff = 2 n Moleküle + 1 Liter Sauerstoff = n Moleküle nur 2 n Moleküle. Diese 2 n Moleküle können also auch nur den Raum von 2 Litern einnehmen.

Und nun sehen wir, warum es notwendig war, auch in den Elementarmolekülen dieser Gase noch eine Zusammensetzung aus Atomen anzunehmen, anzunehmen, daß ihre freien Atome nicht existenzfähig sind. Gesetzt, diese elementaren Gase beständen aus freien Atomen, so würden z. B. ein Liter Chlor p Atome und ein Liter Wasserstoff ebenfalls p Atome enthalten. Vereinigen sich nun diese beiden, so würden im ganzen p Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, die nun auch nur einen Liter ausfüllen würden. Da dies aber nicht der Fall ist, sondern es 2 Liter bleiben, so ergibt sich daraus, daß auch Chlor und Wasserstoff nicht in freien Atomen, sondern in Molekülen mit je 2 Atomen vorhanden sein müssen. Diese Zweiatomigkeit des Moleküls gilt für alle wichtigen elementaren Gase, dagegen sind die Edelgase, sowie die Metalle im Gaszustand einatomig, der Phosphor dagegen vieratomig.

Diese so gewonnenen Beziehungen zwischen den Volumverhältnissen der Gase und der Anzahl der Moleküle geben uns nun weiterhin die Möglichkeit, zunächst für alle gasförmigen Elemente und Verbindungen auch die Gewichtsverhältnisse definitiv aufzuklären. Wir können mit Hilfe dieser Beziehungen das wirkliche Atomgewicht der gasförmigen Elemente direkt finden, natürlich bezogen auf eine willkürliche Einheit, nämlich 1 Atom Wasserstoff = 1.

Zunächst lassen sich experimentell unter Berücksichtigung des gleichen Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur ihre Gewichtsverhältnisse bei gleichem Volum, also das spezifische Gewicht oder die Dichte durch Wägung feststellen.

Wenn nun aber nach dem *Avogadro*schen Gesetz alle Gase in gleichen Raumteilen gleich viel Moleküle enthalten, so gelten alle Beziehungen, die wir zwischen den Dichten der Gase feststellen, ohne Änderung auch für jedes einzelne Molekül.

Das leichteste aller Gase ist der Wasserstoff. Deshalb beziehen wir auf ihn die übrigen Gasdichten.

Wiegt also ein Liter Wasserstoff „1“, so wiegt nach den Resultaten der Wägungen (in runden Zahlen):

1 Liter Sauerstoff	16
1 Liter Stickstoff	14
1 Liter Chlor	35,5
1 Liter Argon	20
1 Liter Quecksilberdampf	100

§ 20. Hierdurch ist nun ohne weiteres zunächst das Molekulargewicht der elementaren Gase gefunden. Wiegt ein Liter Sauerstoff 16mal so viel als ein Liter Wasserstoff, so wiegt nach dem *Avogadro*schen Gesetz jedes Molekül Sauerstoff 16mal so viel als ein Molekül Wasserstoff. Nun besteht aber das Wasserstoffmolekül aus zwei Atomen, enthält also zweimal die Gewichtseinheit der Atome, hat also das Molekulargewicht „2“. Daraus folgt zunächst das Molekulargewicht des Sauerstoffs $= 16 \times 2 = 32$, und allgemein:

Das Molekulargewicht der Elemente im Gaszustande ist gleich ihrem doppelten spez. Gewicht, bezogen auf $H = 1$.

Die Atomgewichte lassen sich dann daraus finden, wenn man weiß, wieviel Atome das Molekül enthält; denn nach der Definition des Moleküls ist sein Gewicht gleich der Summe der einzelnen Atomgewichte. Bei den gewöhnlichen elementaren Gasen sind es zwei, bei diesen gilt also:

Das Atomgewicht der gebräuchlichen elementaren Gase ist gleich dem spez. Gewicht, bezogen auf H = 1.

Für die einatomigen Elemente im Gaszustande ist natürlich das Atomgewicht gleich dem Molekulargewicht (Edelgase, Metalle). Enthalten die Moleküle mehr als zwei Atome, so ist das Atomgewicht ein entsprechender Teil des Molekulargewichtes im Gaszustande, so beim Phosphor der vierte Teil (s. § 93).

Die Molekulargewichte von Verbindungen im Gaszustande findet man genau so wie die der elementaren Gase.

1 Lit. Chlorwasserstoff HCl	wiegt, bezogen auf	H = 1 :	18,25
1 Lit. Wasserdampf H_2O	„ „ „	H = 1 :	9,0
1 Lit. Ammoniak NH_3	„ „ „	H = 1 :	8,5

Die entsprechenden Molekulargewichte sind also (bezogen auf Wasserstoff mit dem Molekulargewicht 2): 36,5, resp. 18 und 17.

Diese experimentell gefundenen Molekulargewichte bestätigen die Werte, die sich aus der direkten Summierung der Atomgewichte ergeben:

$$1\,Cl\,(35,5) + 1\,H\,(1) = 1\,HCl\,(36,5)$$
$$2\,H\,(2) + 1\,O\,(16) = 1\,H_2O\,(18)$$
$$3\,H\,(3) + 1\,N\,(14) = 1\,NH_3\,(17)$$

Die Molekulargewichte aller Stoffe im Gaszustand sind gleich ihrem doppelten spez. Gewicht, bezogen auf H = 1.

§ 21. Umgekehrt betrachtet nimmt also diese Menge eines Gases, die dem Molekulargewicht in Gramm entspricht, das sog. **Mol**, stets denselben Raum ein und dient für die Volumbeziehungen der Gase als Einheit, v_0 (§ 15). Dieses Volumen eines Mols aller Gase bei 0° und 760 mm beträgt 22,4 Liter (genau 22,412).

Ein Liter Wasserstoff wiegt z. B. 0,0899 g, ein Liter Sauerstoff 1,43 g, dann ist die Raumerfüllung von 2 g resp. 32 g $= \frac{2}{0,089}$ resp. $\frac{32}{1,43}$, also in beiden Fällen und weiter in allen Fällen = 22,4 Liter.

Dadurch aber gewinnt die oben (§ 15) entwickelte Gleichung der Gasgesetze

$$pv = p_0 v_0 \frac{T}{273}$$

einen allgemein gültigen Wert für alle Gase, da nun neben den bereits zahlenmäßig gleichen Werten $p_0 = 760$ mm Hg und T auch v_0 für alle Gase dieselbe zahlenmäßige Größe hat. Man setzt deshalb für den konstanten Wert $\frac{p_0 V_0}{273}$ die Größe R für ein Mol Gas als **Gaskonstante** ein, und erhält die Gleichung $\mathbf{pV = RT}$ als die grundlegend wichtige **Zustandsgleichung der Gase.**

Die Berechnung der Gaskonstante R vollzieht sich folgendermaßen: in der Gleichung $pv = RT$ ist pv eine Energiegröße (Volumenergie), folglich muß auch R (als molare Ausdehnungsarbeit, § 50) im Energiemaß ausgedrückt werden, also in cal oder in Erg; gebräuchlich auch in Literatmosphären, d. h. Volumenergie eines Liters Gas bei 760 mm Druck.

Nun ist V_0, das Volum eines Mols bei 0° und 760 mm, bei allen Gasen = 22,4 Liter. Es ist dann $R = \frac{p_0 V_0}{273}$ oder $R = \frac{22.4 \cdot p_0}{273}$. In Literatmosphären ausgedrückt ist $p_0 = 1$, folglich $R = \frac{22,4}{273} = 0,082$. In Wärmemaß umgerechnet wird **R = 2 cal** (genau 1,985 cal), im absoluten System = 8,3 $\times 10^7$ Erg (s. Tabelle § 164).

Als Beispiel für die praktische Anwendung von $pV = RT$ sei erwähnt: Ein Mol eines Gases hat bei 0° und 760 den Raum von 22,4 Liter, es würde also z. B. bei 20° C (= 293 absolut) und 760 mm den Raum von $\frac{0.082 \cdot 293}{1} = 23,44$ Liter, bei 2 Atm. Druck und 20° aber $\frac{0,082 \cdot 293}{2} = 11,72$ Liter einnehmen usw.

Die Zustandsgleichung $pV = RT$ gilt für gewöhnliche Gase nur annähernd, wird aber immer genauer, je ver-

dünnter die Gase werden. Man bezeichnet Gase von (vorgestellter) so hoher Verdünnung, daß die Gasgesetze genau gelten, als „ideale Gase“.

Für Gase im gewöhnlichen Zustand muß man nach *van der Waals* eine Korrektur anbringen, die zwei Konstanten a und b von verschiedenem Werte für jedes Gas enthält. Diese Korrektur berücksichtigt beim Druck die Änderung durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle (Kohäsion), beim Volumen das körperliche Volumen der Moleküle selbst, das natürlich vom freien Raum abzuziehen ist. Die *van der Waals*sche Zustandsgleichung lautet $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$. a und b sind je nach der Natur des Gases verschieden. b ist das vierfache Volumen der Moleküle selbst. Es geht daraus hervor, daß die Korrektur um so größer ist, je kleiner v, und daß sie bei sehr großem v (also bei hoher Verdünnung) fast verschwindet. Für das praktische Arbeiten mit Gasen ist die Gasgleichung ohne Korrektur ausreichend. Bei Helium gelten die Gasgesetze so genau, daß man Thermometer von -260^0 bis 1000^0 gebrauchen kann, es ist also fast ein ideales Gas.

§ 22. Die Methode der Bestimmung der Atomgewichte aus den Gasdichten ist nur bei Elementen durchführbar, die als solche oder in Verbindungen vergasbar sind. Bei einer großen Anzahl von Elementen versagt sie. Hier muß man zu anderen Methoden seine Zuflucht nehmen.

Man kann das Atomgewicht eines unvergasbaren Elementes unter Umständen finden, wenn es mit einem vergasbaren Elemente eine Verbindung eingeht. Man ermittelt zunächst durch quantitative Analyse den Prozentgehalt der Verbindung an beiden Stoffen; man kennt die Gasdichte und damit das Atomgewicht des gasförmigen Elementes und kann nun durch Rechnung das Atomgewicht des anderen Elementes finden, vorausgesetzt, daß man auch noch weiß, wieviel Atome eines jeden Elementes die Verbindung enthält. Weiß man z. B., daß in einer Verbindung des Chlors mit dem Silber je ein Atom beider Elemente vorhanden ist, so läßt sich leicht das Atomgewicht des Silbers finden.

Diese Feststellung einer genauen Formel ist bisweilen auf Umwegen möglich, so aus der Stellung des Elementes im periodischen System, aus anderen Ähnlichkeiten mit Verbindungen von bekannter Zusammensetzung (z. B. Isomorphismus der Kristalle) usw. In vielen Fällen hat sich eine Regel von großem Nutzen erwiesen, die eine grobe Schätzung des wahren Atomgewichtes bei festen Elementen gestattet, das ***Dulong-Petit*sche Gesetz** (1819):

Das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme ist konstant (gleich rund 6).

Die spezifische Wärme eines Stoffes ist die zu einer Temperaturzunahme um 1^0 C nötige zugeführte Wärme, bezogen auf 1 g. Als Einheit dient die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Wasser von 15^0 C um einen Grad in der Temperatur zu steigern, = 1 cal.

Die spez. Wärme fester Stoffe folgt also bestimmten Gesetzen in Abhängigkeit von der atomistischen Struktur, auf die wir erst später (§ 51) eingehen können. Hier sei nur die praktische Bedeutung für die Bestimmung des Atomgewichtes erwähnt. Sie ist übrigens beschränkt, denn das Gesetz gilt stets nur näherungsweise, bei einigen Elementen für niedrige Temp. gar nicht (Kohlenstoff, Silicium), besser bei hohen Temperaturen, wo es aber wieder für die anderen nicht gilt, weil die spez. Wärme dann ganz andere Werte annimmt.

Die Anwendung dieses Gesetzes gestaltet sich nun folgendermaßen: Mit 16 Teilen Sauerstoff, also mit einem Atom, verbinden sich 63,6 Teile Kupfer. Ist nun diese Menge ebenfalls einem Atom entsprechend? Oder entspricht sie mehreren Atomen, oder ist erst mit mehreren Atomen Sauerstoff ein Atom Kupfer verbunden? Das *Dulong-Petit*sche Gesetz gibt uns Antwort. Die spez. Wärme des Kupfers bei 18^0 ist 0,095. Diese Zahl mit 63,6, dem mutmaßlichen Atomgewicht, multipliziert, gibt ca. 6. Damit ist gezeigt, daß 63,6 das wirkliche Atomgewicht des Kupfers ist, daß auf ein Atom O ein Atom Cu entfällt, daß der Verbindung also die Formel CuO zukommt.

Mit 16 Teilen Sauerstoff sind ferner 216 Teile Silber verbunden. Die spez. Wärme des Silbers ist 0,057, das Produkt

beider Zahlen 12,2. Also ist 216 doppelt so groß, als für das einfache Verhältnis AgO stimmen würde: das wahre Atomgewicht ist 108. Die Formel der Verbindung muß Ag_2O sein.

Mit Hilfe verschiedener Methoden ist es gelungen, das Atomgewicht aller Elemente außer einigen radioaktiven mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Die Tabelle auf S. 44 gibt die genauen Zahlen, während bei der Besprechung der einzelnen Elemente im speziellen Teil die Zahlen für den praktischen Gebrauch abgerundet angeführt werden. Als Einheit dient aus praktischen Gründen O = 16, so daß H = 1,008 ist. Von den zahlreichen radioaktiven Elementen sind nur diejenigen erwähnt, deren Atomgewicht bereits einigermaßen bekannt ist.

Eine für viele Betrachtungen, insbesondere auch die Affinität (§§ 25, 37) wichtige Konstante sei hier noch eingeführt, der Quotient von $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Spec. G.}}$, das sog. **Atomvolum** der Elemente, das an den Stoffen im festen Zustande gemessen wird. Es ist z. B. sehr groß bei den Alkalimetallen, sehr klein bei den Edelmetallen. Das kleinste Atomvolum hat der Kohlenstoff. Die Kurve des Atomvolum steht im Zusammenhang mit dem periodischen System.

§ 23. Die eben entwickelten Gesetze bilden die Grundlage der modernen Chemie. Auf Grund dieser Gesetze wurde es möglich, chemische Formeln und chemische Gleichungen zu bilden. Nun sehen wir noch einmal eine solche Formel an:

HCl: Chlorwasserstoff.

Diese Formel sagt aus:

1. Es liegt ein Stoff vor, der Chlor und Wasserstoff enthält.
2. Die Verbindung enthält auf 35,5 Teile Chlor 1 Teil Wasserstoff und hat das Molekulargewicht 36,5.
3. Ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff binden sich gegenseitig. Diese Tatsache führt man zurück auf eine supponierte chemische Verwandtschaft (Affinität, § 25).

Praktische Atomgewichte
für 1927.

Ag	Silber . . .	107.88
Al	Aluminium . .	26.97
Ar	Argon . . .	39.88
As	Arsen . . .	74.96
Au	Gold	197.2
B	Bor	10.82
Ba	Barium . . .	137.4
Be	Beryllium . .	9.02
Bi	Wismut . . .	209.0
Br	Brom	79.92
C	Kohlenstoff . .	12.00
Ca	Calcium . . .	40.07
Cd	Cadmium . .	112.4
Ce	Cerium . . .	140.2
Cl	Chlor	35.46
Co	Kobalt . . .	58.97
Cp	Cassiopeium .	175.0
Cr	Chrom . .	52.01
Cs	Cäsium . . .	132.8
Cu	Kupfer . . .	63.57
Dy	Dysprosium .	162.5
Em	Emanation . .	222
Er	Erbium . . .	167.7
Eu	Europium . .	152.0
F	Fluor	19.00
Fe	Eisen	55.84
Ga	Gallium . . .	69.72
Gd	Gadolinium . .	157.3
Ge	Germanium .	72.60
H	Wasserstoff . .	1.008
He	Helium . . .	4.00
Hf	Hafnium . . .	178.6
Hg	Quecksilber . .	200.6
Ho	Holmium . . .	163.5
In	Indium . . .	114.8
Ir	Iridium . . .	193.1
J	Jod	126.92
K	Kalium . . .	39.10
Kr	Krypton . . .	82.9
La	Lanthan . . .	138.9
Li	Lithium . . .	6.94
Mg	Magnesium . .	24.32
Mn	Mangan . . .	54.93
Mo	Molybdän . .	96.0
N	Stickstoff . .	14.008
Na	Natrium . . .	23.00
Nb	Niobium . . .	93.5
Nd	Neodym . . .	144.3
Ne	Neon	20.2
Ni	Nickel . . .	58.68
O	**Sauerstoff** . .	**16.000**
Os	Osmium . .	190.9
P	Phosphor . .	31.04
Pb	Blei	207.2
Pd	Palladium . .	106.7
Pr	Praseodym . .	140.9
Pt	Platin . . .	195.2
Ra	Radium . . .	226.0
Rb	Rubidium . .	85.5
Rh	Rhodium . .	102.9
Ru	Ruthenium . .	101.7
S	Schwefel . .	32.07
Sb	Antimon . .	121.8
Sc	Scandium . .	45.10
Se	Selen	79.2
Si	Silicium . . .	28.06
Sm	Samarium . .	150.4
Sn	Zinn	118.7
Sr	Strontium . .	87.6
Ta	Tantal . . .	181.5
Tb	Terbium . . .	159.2
Te	Tellur . . .	127.5
Th	Thorium . . .	232.1
Ti	Titan	48.1
Tl	Thallium . .	204.4
Tu	Thulium . . .	169.4
U	Uran	238.2
V	Vanadium . .	51.0
W	Wolfram . .	184.0
X	Xenon . . .	130.2
Y	Yttrium . . .	89.0
Yb	Ytterbium . .	173.5
Zn	Zink	65.37
Zr	Zirkonium . .	91.2

Alles dies ist durch die einfache Formel ausgedrückt. Sehen wir nun andere Verbindungen des Wasserstoffs an: Wir kennen schon zwei,

Wasser H_2O und Ammoniak NH_3.

Betrachten wir nun diese Formel genauer, so fällt es auf, daß dem Chlor zu seiner Verbindung ein Atom H genügt, während der Sauerstoff zwei und der Stickstoff gar drei verlangt; denn es gibt keine Verbindung OH oder NH. Und wenn wir weiter sehen, daß das Kohlenstoffatom C zu seiner Sättigung 4 Wasserstoffatome braucht, so erkennen wir, daß es sich um tiefgreifende Unterschiede in der chemischen Anziehungskraft handelt. Man bezeichnet das Maß dieser chemischen Bindungskraft als **Wertigkeit** oder **Valenz.**

Auf den inneren Sinn dieser Wertigkeit können wir erst nach Kenntnisnahme der Atomstruktur eingehen (§ 36); hier sei nur die Tatsache vorausgesetzt, und die Valenzzahl rein schematisch angegeben.

Als Einheit der Valenz dient wiederum der Wasserstoff, da er die niedrigste Valenz hat, indem er höchstens ein Atom eines anderen Elementes binden kann. Er und diejenigen Elemente, die nur ein Atom Wasserstoff binden können, sind die einwertigen Elemente. Hierher gehören z. B. Chlor, Brom, Jod, Fluor, die Alkalimetalle und Silber.

Zweiwertig sind die Elemente, deren Atom zwei einwertige oder ein anderes zweiwertiges Atom zu binden vermag. Die wichtigsten sind: Sauerstoff, Schwefel, die alkalischen Erdmetalle, Zink, Magnesium, die Metalle der Eisengruppe.

Dreiwertig sind u. a. Stickstoff, Phosphor, Gold, Eisen, Chrom.

Vierwertig Kohlenstoff, Schwefel, Silicium, Platin.

Fünfwertig Stickstoff, Arsen, Antimon, Phosphor.

Sechswertig Schwefel, Wolfram, Molybdän.

Siebenwertig Chlor, Mangan.

Schon aus dieser ganz oberflächlichen Übersicht läßt sich erkennen, daß die Valenz kein feststehender Wert ist, sondern daß viele Elemente wechselnde Wertigkeit

besitzen. Die interessantesten Beispiele von Vielwertigkeit sind z. B. Schwefel, der 2, 4, 6wertig, Mangan, das 2, 3, 4, 7wertig, Stickstoff, der 1, 2, 3, 4, 5wertig ist. Aus dieser Verschiedenheit folgt das Gesetz der multiplen Proportionen (§ 13).

Die Bezeichnung der Wertigkeit geschieht durch kleine Zahlen an dem Symbol des Elementes,

z. B. Cl^{I}, O^{II}, N^{III}, C^{IV}

§ 24. Mit Hilfe unserer gewonnenen Anschauungen über Wertigkeit usw. können wir nun auch in unseren Formeln außer dem Atomverhältnis noch der Art und Weise der Bindung der Atome Rechnung tragen. Wir versinnbildlichen in den sog. **Strukturformeln** nicht nur die im Molekül vorhandene Zahl der Atome, sondern auch ihre Verteilung nach der Valenzlehre. Diese Formeln, die in der organischen Chemie besonders große Bedeutung haben, werden wir in der anorganischen verhältnismäßig selten gebrauchen. Denn die beiden wichtigsten Reaktionstypen der anorganischen Chemie sind damit nicht exakt wiederzugeben: die Ionenreaktionen und die Komplexverbindungen auf Grund der „Nebenvalenzen“ resp. der Koordinationszahl (§ 36). Immerhin werden sie gebraucht, so ist die Strukturformel der Schwefelsäure (H_2SO_4) im wasserfreien Zustand:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg \overset{VI}{S} \begin{matrix} \diagup O\text{-}H \\ \diagdown O\text{-}H \end{matrix} \quad \text{oder kürzer} \quad O_2S^{VI} \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Zur Darstellung chemischer Prozesse bedient man sich der sog. chemischen Gleichungen. Man schreibt z. B. den Prozeß der Entstehung von Chlorwasserstoff folgendermaßen: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

Ein Mol. (2 Atome) H + ein Mol. (2 Atome) Cl = 2 Mol. HCl. Oder die Entstehung von Wasser:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Dasjenige, was durch diese Gleichungen ausgedrückt wird, ist eine **chemische Reaktion.**

Wodurch aber kommt denn überhaupt eine solche Reaktion zustande?

Zwei Dinge muß man hier streng unterscheiden: die Ursache einer chemischen Reaktion und die Veranlassung zu einer solchen. Es können zwei chemische Stoffe, welche die größte Neigung haben, miteinander zu reagieren, unter gewissen Bedingungen unbegrenzte Zeit in engem Gemisch miteinander ruhen, ohne in Reaktion zu treten, bis endlich die Bedingungen günstig werden, die Veranlassung zur Reaktion vorliegt.

Affinität, Massenwirkungsgesetz, Chemisches Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit.

§ 25. Die Ursache, daß aus irgendwelchen Molekülen oder Ionen Moleküle oder Ionen anderer Art werden, daß also eine chemische Reaktion eintritt, ist eine Kraft[1]), und die Arbeit dieser Kraft im Energiemaß nennt man chemische Affinität. Zur Klarstellung dieses Begriffes mögen folgende grundlegenden Erwägungen dienen: Bei allen chemischen Reaktionen wird chemische Energie umgesetzt. Es ist dies eine Energieform, die in dieselbe Kategorie gehört, wie die anderen bekannten Energien, also mechanische Energie, Wärme, Elektrizität usw. Natürlich folgen auch die Umwandlungen dieser Energie genau denselben Gesetzen, die für alle Energieformen Geltung haben; daß heißt die chemische Energie ist ohne Verlust an Gesamtenergie in die anderen Formen Wärme, Licht, mechanische Arbeit usw. umsetzbar, und umgekehrt kann durch Zuführung und auf Kosten anderer Energien, insbesondere Elektrizität, Licht und Wärme, chemische Energie neu gebildet werden, die dann in den so gebildeten Stoffen aufgehäuft als chemische Energie, chemische Spannkraft vorhanden ist.

Nur solche Reaktionen nun, bei denen chemische Energie in andere Energieformen übergeführt wird, die freie Energie des chemischen Systems also vermindert wird, können von selbst eintreten, während die Prozesse,

[1]) Sie ist elektrischer (vielleicht magnetischer) Natur (§ 36)

bei denen chemische Energie neu gebildet wird, naturgemäß nicht ohne Zufuhr fremder Energie verlaufen. Die Prozesse, die, wie gesagt, spontan eintreten können, sind also dadurch charakterisiert, daß auf Kosten der chemischen Energie andere Energien gebildet werden oder, mit anderen Worten ausgedrückt, Arbeit geleistet werden kann. Diese Arbeitsfähigkeit des Systems wird bei spontan eintretenden Reaktionen ein Maximum, wenn sie ohne jeden Verlust durch irreversible Wärmeabgabe geleitet werden, also umkehrbar und isotherm (Kreisprozeß, § 8). Die so erhältliche „maximale Arbeit" (A) bei der Bildung eines neuen chemischen Systems ist also geradezu ein Maß für die chemische Verwandtschaft oder Affinität der das System bildenden Stoffe.

So leistet z. B. bei theoretisch bester Ausnutzung der Prozeß der Verbindung von Zink mit Schwefelsäure mehr Arbeit als die Verbindung von Kupfer mit Schwefelsäure. Infolgedessen verdrängt das Zink, wenn man es in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer hineinbringt, das Kupfer aus seiner Verbindung und setzt sich an seine Stelle; es hat eine größere „Affinität" zur Schwefelsäure als das Kupfer.

Da nun nach § 9 die maximale Arbeit gleich der Verminderung der freien Energie ist, so ist diese für chemische Reaktionen das Maß der Affinität.

§ 26. Nun kommen aber völlig umkehrbare und ohne jede Anteilnahme von Wärmeenergie verlaufende chemische Umsetzungen nur sehr selten vor. Bei den meisten spontan eintretenden chemischen Prozessen wird außer irgendeiner Arbeitsleistung auch noch Wärme abgegeben (exothermische Reaktionen s. u.); und in sehr vielen Fällen kann man den Vorgang so leiten, daß überhaupt die ganze chemische Energie ohne Leistung äußerer Arbeit in Wärme übergeht. Die so bei Vermeidung jeder anderen Energieabgabe erhaltene Wärme bezeichnet man als die Wärmetönung einer Reaktion (Näh. § 54).

So hat man denn früher nach dem Vorgange von *Berthelot* angenommen, daß die positive Wärmetönung einer Reaktion das Maß ihrer Affinität ist. Dieses vielfach angenommene

Prinzip ist aber **kein** Naturgesetz, gilt vielmehr nur mit großen Einschränkungen; so kann es z. B. schon die spontan eintretenden endothermischen Reaktionen nicht erklären, wie sie ja bei **jedem** Gleichgewicht (s. u.) vorhanden sein müssen (vgl. auch § 30). Das *Berthelot*sche Prinzip gilt aber angenähert für die bei niederer Temperatur **vollständig** (§ 28) verlaufenden Reaktionen, die sehr häufig sind, und hat deshalb praktische Bedeutung. Das theoretische Maß der Affinität ist aber **nicht** die Wärmetönung, sondern gerade die unter Eliminierung der Wärmeverschiebungen resultierende (oder berechnete) maximale Arbeit[1]).

Nach der Definition der „**maximalen**" Arbeit ist diese aber nur dann gleich der Abnahme der freien Energie, wenn der Vorgang isotherm und reversibel geleitet wird.

Bei irreversibler Leitung entsteht aber auch auf Kosten der freien Energie Wärme; denn diese Energie ist eben in bezug auf ihre Umwandlungsmöglichkeiten „frei", so daß sie natürlich auch in Wärme übergehen kann. In dem erwähnten Grenzfall, daß gar keine Arbeit geleistet wird, geht ja auch die gesamte freie Energie in Wärme über, und ihre Abnahme wird mit der Änderung der Gesamtenergie mitbestimmt, ohne daß man bei dieser Methode sagen kann, wie groß der Anteil an freier Energie bei dieser Änderung ist.

Reaktionen, bei denen die maximale Arbeit mit der Abnahme der Gesamtenergie ganz zusammenfällt, sind in der Chemie nicht häufig, so liefern praktisch genommen einige galvanische Elemente isotherm auf Kosten der freien Energie elektrische.

In den meisten praktisch vorkommenden Fällen ist die Abnahme der freien Energie **geringer** als diejenige der Gesamtenergie. Dann wird eben auf Kosten der chemischen

[1]) Die **Berechnung der maximalen Arbeit** ist in den Fällen sehr einfach, wenn man die chemische Energie reversibel in elektrische überführen kann, wie in galvanischen Elementen. In anderen Fällen gelingt die Berechnung mit Hilfe der „Gleichgewichtskonstante" K (s. u.), die von der Affinität abhängig ist; und wo auch diese nicht zu ermitteln ist, kann man in vielen Fällen mit Hilfe des *Nernst*schen Wärmetheorems zum Ziele kommen (vgl. § 56).

Energie außer der Arbeit stets auch noch Wärme abgegeben. Der spontan eintretende Vorgang verläuft exothermisch. Freilich ist bei sehr vielen chemischen Prozessen A nur wenig kleiner als U, so daß das *Berthelot*sche Prinzip annähernd gilt. Weiterhin aber gibt es zahlreiche chemische Vorgänge, bei denen Wärmeenergie von außen zugeführt und in chemische Energie übergeführt wird. Solche Vorgänge nennt man endothermische. Sie treten um so häufiger auf, je höher die Temperatur ist (Näh. § 57). Dann entzieht eben der Vorgang der Umgebung die Wärmeenergie, die er braucht; und wenn dabei Arbeit geleistet wird, ist diese um die aufgenommene Wärme größer als die Abnahme der inneren Energie.

Es spielen also Wärmeumsetzungen bei den allermeisten chemischen Vorgängen eine wichtige Rolle, auf die wir im Kap. Thermochemie näher eingehen werden. Hier ist nur darauf hingewiesen worden, um von vornherein den Irrtum nicht aufkommen zu lassen, als wären die Wärmeumsetzungen entscheidend für die Affinität. Als Maß der Affinität dürfen wir nur die Arbeitsfähigkeit eines Systems ansehen, oder mit anderen Worten die Möglichkeit der Abnahme der freien Energie; wenn auch, wie gesagt, bei sehr vielen wichtigen Reaktionen die Messung der Wärmetönung praktisch ausreicht.

§ 27. Eine „chemische Reaktion" besagt also folgendes: Es sei gegeben ein chemisches System, bestehend z. B. aus einer einzigen Molekülart AX. Dieses Molekül habe die Fähigkeit, sich in die beiden Moleküle A und X zu spalten. Wir haben dann eine Reaktion $AX \rightarrow A + X$. Diese Art von Reaktionen, bei denen nur eine Molekülart sich verändert, nennt man monomolekulare Reaktion. Diese Reaktion geht nun so lange vor sich, bis ein durch verschiedene Bedingungen bestimmter Endzustand eingetreten ist, der sich auf den drei Molekülgattungen A, X und AX aufbaut und den man als „chemisches Gleichgewicht" bezeichnet.

Dasselbe gilt, wenn wir zwei an sich ruhende Systeme AX und BY miteinander in Berührung bringen. Dann können sich die beiden Gleichgewichte ändern, wenn

nämlich Affinitäten auftreten, die unter Abnahme der freien Energie eine Reaktion der beiden Molekülarten (bimolekulare Reaktion) in dem Sinne $AX + BY \rightarrow AY + BX$ bewirken, bis sich ein neues Gleichgewicht, aufgebaut auf den vier Molekülarten AX, BY, AY, BX, herausgebildet hat.

Daß sich überhaupt ein Gleichgewichtszustand herstellt, und nicht die Reaktion $AX + BY \rightarrow AY + BX$ vollkommen bis zum Verschwinden der Moleküle $AX + BY$ verläuft, liegt an dem chemischen Grundgesetz, daß die Moleküle AY und BX auch wieder miteinander reagieren wollen, also eine der ersten umgekehrt verlaufende Reaktion eingehen: $AX + BY \leftrightarrows AY + BX$. In vielen Fällen ist freilich diese Gegenreaktion sehr geringfügig, die Gleichgewichte liegen praktisch ganz an einem Ende (s. u.).

Zum näheren Verständnis der Gesetze dieser chemischen Gleichgewichtszustände mögen folgende Andeutungen dienen.

Betrachten wir eine umkehrbare Reaktion zwischen zwei Molekülgattungen $AX + BY \leftrightarrows AY + BX (+ q)$[1], und gehen wir von dem Anfangszustande aus, daß nur Moleküle AX und BY vorhanden sind. Je mehr reaktionsfähige Moleküle dieser Stoffe AX und BY frei beweglich in einem Volumen (Flüssigkeit oder Gas) sich befinden, desto größer ist naturgemäß die Wahrscheinlichkeit, daß sie miteinander reagieren können, desto größer also in anderen Worten die Geschwindigkeit ihrer Reaktion, die ja ceteris paribus von der Wahrscheinlichkeit ihres Zusammentreffens in der Zeiteinheit abhängig ist. Dies ist der einfachste Ausdruck des alle chemischen Reaktionen beherrschenden sogen. **Massenwirkungs-Gesetzes** (Gesetz von *Guldberg* und *Waage*), daß ceteris paribus die Reaktionsgeschwindigkeit (v) zweier Körper proportional ist ihrer „aktiven Masse“, die man in der Praxis in erster Annäherung gleichsetzen kann der Konzentration. Es ist

[1]) Man schreibt die Gleichungen stets so, daß die positive Energieabgabe (Wärmetönung q) rechts steht; in der Gleichung für K bildet diese Seite der Gleichung den Nenner.

also für die Reaktion $AX + BY \rightarrow AY + BX$ die Geschwindigkeit $v = C_{AX} \cdot C_{BY} \cdot k$ oder wenn man, wie vielfach üblich, die Konzentration von AX durch eckige Klammern [AX] bezeichnet: $v = [AX] \cdot [BY] \cdot k$.

k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, also die andere Variable neben der aktiven Masse C. Sie hängt von der spezifischen Affinität, Temperatur usw. ab (s. u.). k_1 ist die Geschw. Konst. der entgegengesetzten Reaktion, die natürlich einen ganz anderen Wert haben kann. — Theoretisch ist aktive Masse = Konzentration nur bei stark verdünnten Lösungen, resp. bei idealen Gasen. Denn ganz streng hängt die Wirkung vom Druck ab (aktive Masse), und dieser ist nur in den genannten Grenzfällen = der Konz. Praktisch sind bei hinreichend verd. Lösungen und bei Gasen die Abweichungen zu vernachlässigen; nur bei Ionenreaktionen kommen sie in Betracht, weil hier die freien elektr. Ladungen den nach außen wirkenden Druck herabsetzen, eine geringere aktive Masse ergeben (§ 43).

Nun nehmen aber bei der Reaktion die Moleküle AX und BY immer mehr ab, und es bilden sich immer mehr Moleküle $AY + BX$. Infolgedessen wird die umgekehrte Reaktion $AY + BX \rightarrow AX + BY$ immer mehr beschleunigt, deren Geschwindigkeit $v_1 = [AY] \cdot [BX] \cdot k_1$ ist. Damit wird auch der zahlenmäßige Umfang der entgegengesetzten Reaktion immer größer im Verhältnis zur ersten Reaktion. Es wird also die Geschwindigkeit der tatsächlich erfolgenden Umwandlung von $AX + BY$ in $AY + BX$, die natürlich $= v - v_1$ ist, immer kleiner. Die Reaktion geht nun so lange weiter, bis $v = v_1$, d. h. bis sich in der Zeiteinheit ebensoviele Moleküle $AX + BY$ umwandeln, wie umgekehrt. Dann geschieht also scheinbar gar nichts: der Gleichgewichtszustand ist erreicht. Da $v = v_1$, so ist dann auch

$$[AX] \cdot [BY] \cdot k = [AY] \cdot [BX] \cdot k_1 \quad \text{oder}$$

$$\frac{[AX]\,[BY]}{[AY]\,[BX]} = \frac{k_1}{k} = K.$$

Wenn ein Molekül in seine Atome oder ein komplizierteres Molekül in zwei gleiche Teile zerfällt, resp. bei

Umsetzungen zweier Moleküle, nehmen die Gleichgewichtsbedingungen folgende Form an:

1. $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ resp. 2. $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$,

1. $\frac{[NO_2]\cdot[NO_2]}{[N_2O_4]}$ oder $\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = k$ 2. $\frac{[H_2][J_2]}{[HJ][HJ]} = k$.

§ 28. Die Konz. der Moleküle auf beiden Seiten der Reaktion steht in einem bestimmten Verhältnis, das durch die Gleichgewichtskonstante K definiert wird, die ihrerseits gleich dem reziproken Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen ist.

Theoretisch sind, wie erwähnt, alle vorkommenden chemischen Reaktionen umkehrbar, d. h. es muß sich stets ein Gleichgewichtszustand ausbilden. Wo aber dieser Gleichgewichtszustand nun liegt, ob also K groß oder klein ist, das hängt von den mannigfachsten Faktoren ab, z. B. der Konzentration, dem Druck, der Temperatur usw., bei gleichen Bedingungen aber von der Affinität (§ 25). Es gibt in der Tat Vorgänge, bei denen die Umwandlung der beiden primären Molekülarten nur recht unvollkommen verläuft und ein erheblicher Teil dieser Moleküle erhalten bleibt, so daß das Gleichgewicht ungefähr in der Mitte liegt[1]). In anderen Fällen verläuft dahingegen die Reaktion praktisch nur nach einer Richtung hin, so daß es kaum möglich ist, die Gleichgewichte zu erkennen: hier ist also K sehr klein: $AX + BY$ verschwinden fast völlig zugunsten von $AY + BX$. Solche praktisch fast zu Ende verlaufenden Vorgänge sind die meisten bei gewöhnlicher Temperatur exothermisch verlaufenden Reaktionen.

Die einfachsten Fälle, die auch zugleich ein sehr plausibles Bild des Massengesetzes geben, sind diejenigen, in denen ein Produkt der primären Reaktion praktisch vollkommen aus dem System verschwindet, so daß seine aktive Masse gleich Null wird, und infolgedessen die Reaktion praktisch ganz dem einen

[1]) Das wichtigste Beispiel dafür ist die Reaktion zwischen Essigsäure + Alkohol, resp. Essigester + Wasser, wo bei Anwendung gleicher Mole das Gleichgewicht stets etwa bei $^2/_3$ Ester + Wasser, $^1/_3$ Alkohol + Säure liegt, gleichgültig ob die Reaktion Säure + Alkohol $\rightleftarrows$ Ester + Wasser von links oder rechts her beginnt.

Ende zustrebt. Dieses Verschwinden der einen Molekülgattung geschieht meist entweder durch Entfernung in gasförmigem Zustand oder durch Ausfällen als unlöslicher Niederschlag. Zwei Beispiele mögen dies versinnbildlichen:

Wenn wir zu einer Sodalösung Salzsäure zusetzen, so braust sie auf; es entweicht Kohlendioxyd und in der Lösung bleibt NaCl, und zwar wird bei ausreichender Entfernung des gasförmigen CO_2 (z. B. Kochen oder Druckverminderung) die Kohlensäure völlig vertrieben. Das geht so vor sich: Es bildet sich zunächst ein Gleichgewicht aus zwischen Natriumcarbonat — NaCl — HCl — Kohlensäure[1]). Das wird aber sofort wieder dadurch gestört, daß die Kohlensäure in $CO_2 + H_2O$ zerfällt, ersteres als Gas entweicht, aus der Reaktion verschwindet, seine „aktive Masse" gleich Null wird. So muß sich ein neues Gleichgewicht bilden, das wieder gestört wird und so fort, bis die letzte Spur CO_2 aus der Lösung „ausgetrieben" ist. Von diesem restlosen Ablauf macht man z. B. bei der Kalkbrennerei Gebrauch, indem man das CO_2 abventiliert, dann geht $CaCO_3$ völlig in CaO über.

Ganz genau wie das Entweichen eines gasförmigen Produktes wirkt das Ausfallen eines unlöslichen Niederschlages. Auch hier scheidet ein Bestandteil eben dadurch aus der Reaktion aus, seine „aktive Masse" wird Null, und deshalb kommt das Gleichgewicht nicht eher zur Ruhe, als bis dieses unlösliche Produkt ganz ausgefällt ist. Wenn man z. B. ein Mol Silbernitrat, $AgNO_3$, mit einem Mol Salzsäure, HCl, versetzt, so fällt das Chlorsilber AgCl (praktisch) total aus und es bleibt nur Salpetersäure übrig[1]).

Ähnlich wirkt es auch, wenn ein Bestandteil der Reaktion im Verhältnis zu dem anderen in enormem Überschuß vorhanden ist; dann wird der andere relativ fast gleich Null, und das Gleichgewicht liegt auch dann ganz an dem einen Ende des Prozesses. Denn wenn in der Gleichung

$$\frac{[AX] \cdot [BY]}{[AY] \cdot [BX]} = K$$

[1]) Wenn man diese Reaktionen, wie es korrekt ist, als Ionenreaktionen (§ 44) betrachtet, wird nur die Formulierung eine andere, das Prinzip bleibt genau dasselbe, indem man die Konz. der einzelnen Ionen in die Gleichungen einstellt.

[AX] sehr groß wird, wird [BY] = fast Null, die Reaktion verläuft also praktisch nur in der Richtung, daß BX + AY gebildet wird. Man kann also durch Steigerung der Konz. eines Stoffes die Reaktion immer mehr einer vollständig verlaufenden nähern. Wenn man z. B. einen Ester mit einem großen Überschuß von Wasser behandelt, wird er praktisch völlig verschwinden und nur Alkohol + Säure (neben dem überschüssigen Wasser natürlich) übrigbleiben.

§ 29. Daß bei sonst gleichen Bedingungen die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten und damit die Lage des Gleichgewichtszustandes vor allen Dingen von der Affinität der reagierenden Stoffe abhängt, ist selbstverständlich. Wenn z. B. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei niederer Temperatur eine sehr hohe Affinität besteht, sich zu Wasser zu vereinigen, so wird naturgemäß das Bestreben des einmal gebildeten Wassers, wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerfallen, ein sehr geringes sein, und dem zufolge der Gleichgewichtszustand dieser Reaktion praktisch vollständig an dem einen Ende liegen, daß nämlich Wasserstoff und Sauerstoff sich vollständig zu Wasser vereinigen. Nun hängt aber die Affinität auch wiederum von mannigfachen Faktoren, vor allen Dingen von der Temperatur ab. Und so finden wir bei fast allen Reaktionen, daß ihr Gleichgewichtszustand sehr stark von der Temperatur beeinflußt wird.

Dies gilt nur für diejenigen Reaktionen nicht, die überhaupt ohne Wärmeumsatz verlaufen. Bei diesen ist der Gleichgewichtszustand unabhängig von der Temperatur und nur abhängig von den reagierenden aktiven Massen. Eine solche Reaktion ist nahezu z. B. die Vereinigung von Säuren und Alkoholen zu Estern, resp. umgekehrt der Zerfall der Ester zu Alkohol und Säuren (vgl. S. 53, Anm.). Dagegen sind die Gleichgewichtszustände aller exothermischen und endothermischen Reaktionen stark von der Temperatur abhängig. Und zwar gilt für alle diese Gleichgewichte die Regel des „beweglichen Gleichgewichts“ von *van't Hoff.* Diese besagt, daß mit zunehmender Temperatur stets diejenigen Reaktionen begünstigt werden, die mit Wärmeaufnahme geschehen, während bei Abnahme der Temperatur diejenigen

Reaktionen das Übergewicht bekommen, die mit Abgabe von Wärme verlaufen. (Näh. s. § 57.) Wenn wir wieder das Beispiel der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser heranziehen, so ersehen wir, daß bei niederer Temperatur diese sehr stark exothermische Reaktion praktisch vollständig verläuft, wenn wir z. B. Wasserstoff und Sauerstoff durch Platinschwamm vereinigen. Dagegen liegt bei sehr hoher Temperatur das Gleichgewicht stark nach der Seite der Dissoziation des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff verschoben. Genau so liegt die Sache bei vielen anderen stark endothermischen Zerfallsreaktionen, z. B. beim Zerfall des Jodmoleküles in freie Jodatome bei hoher Temperatur usw. Umgekehrt haben Kohlenstoff und Wasserstoff bei hoher Temperatur das Bestreben, sich in einer endothermischen Reaktion zu vereinigen und Acetylen zu bilden, bei niedriger Temperatur wieder unter Abgabe von Wärme zu zerfallen.

Wir haben hier von den Wärmeumsetzungen nur der Einfachheit wegen gesprochen. In Wirklichkeit hängt auch die Gleichgewichtskonstante ceteris paribus ab von der maximalen Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, also ihrer Affinität (s. o.). Es läßt sich nämlich durch eine genauere Analyse mathematisch zeigen, daß die Gleichgewichte zugunsten des entstehenden Systems [BX + AY], wenn alle Konzentrationen gleich Eins gesetzt werden, proportional sind der maximalen Arbeit der Reaktion und umgekehrt proportional der Temperatur: es ist nämlich

$$— \text{log. nat. } K = \frac{A}{RT}$$

Bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration wird also K um so kleiner, es liegt also das Gleichgewicht einer Reaktion um so weiter nach dem einen Ende hin, je größer die Leistungsfähigkeit in dieser Richtung ist. Auch hier zeigen also die Naturvorgänge das Bestreben, einen möglichst großen Gewinn an Arbeitsleistung zu erzielen. Bei gleicher Affinität aber wird K größer, wenn T wächst, die Reaktion also unvollkommen.

Daß die Wärmetönungen nicht das Maß sein können, daß das *Berthelot*sche Prinzip nicht richtig sein kann (§ 26),

zeigt die einfache Überlegung, daß, wenn bei einem Gleichgewicht die eine Reaktion exothermisch ist, die entgegengesetzte endothermisch sein muß: und diese könnte nach dem *Berthelot*schen Prinzip gar nicht eintreten! Es könnte also nur vollständig verlaufende Prozesse geben. Daß es überhaupt aufgestellt werden konnte, liegt daran, daß eben solche exothermischen, praktisch restlos verlaufenden Vorgänge bei niederer Temperatur sehr häufig sind.

§ 30. Reaktionsgeschwindigkeit. Es hängt also die Lage des Gleichgewichtszustandes von der Gleichgewichtskonstante K, und diese von der Differenz der beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Dagegen hängt die Zeit, die bis zur Ausbildung eines neuen Gleichgewichtszustandes verläuft, von dem absoluten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Diese kann aber durch mannigfache Faktoren sekundär beeinflußt werden. Es können Stoffe, welche die Neigung haben, miteinander zu reagieren, dies unter ungünstigen Bedingungen so schwerfällig tun, daß die Reaktion praktisch unendlich langsam verläuft, der Gleichgewichtszustand erst in ungeheuren Zeiträumen erreicht würde. Die Stoffe haben potentielle chemische Energie aufgehäuft, können sie aber nicht ausgleichen, weil Hemmungen vorhanden sind: ganz wie die potentielle Energie eines Baches durch ein Stauwehr gehemmt wird, oder die elektrische durch einen nichtleitenden Widerstand.

Sind, wie sehr häufig, unsere chemischen Bruttogleichungen der Ausdruck nicht einer einheitlichen Reaktion, sondern einer Reihe von hintereinander verlaufenden Einzelreaktionen (Folgereaktionen), so ist die Geschwindigkeit des ganzen Prozesses bestimmt durch die langsamste dieser Einzelreaktionen.

Es ist also die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion gleich der Affinität, dividiert durch den chemischen Widerstand, genau wie die Intensität des elektrischen Stromes J gegeben ist durch den Quotienten $\frac{E}{W}$: elektromotorische Kraft durch Widerstand. Wenn wir erst einmal die entsprechenden chemischen Größen so genau werden messen können, wie die elektrischen, wird man auch die Reaktions-

geschwindigkeit scharf zahlenmäßig angeben können. Der chemische Widerstand ist indessen noch wenig geklärt, er hängt mit den Kräften innerhalb der Moleküle zusammen, bei Ionen ist er sehr klein. Er ist ferner abhängig von der Temperatur. Er sinkt mit steigender, steigt mit sinkender Temperatur und wird beim absoluten Nullpunkt $= \infty$, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit = Null wird. Dann bewegen sich eben die Atome nicht mehr, treffen sich nicht, können also auch nicht reagieren.

Unter Umständen sind nun diese Hemmungen der Reaktion so stark, daß die Reaktion praktisch unmeßbar langsam verläuft. In solchen Fällen müssen wir, um die Reaktion kennen zu lernen, Mittel anwenden, welche sie veranlassen oder auslösen. Namentlich zwei Faktoren sind es, die sehr häufig als veranlassende Mittel einer Reaktion beobachtet werden, nämlich die Lösung (resp. Vergasung) und die Wärme. Die in festen Gemischen, mögen sie noch so fein sein, stets noch durch weite Zwischenräume unbeweglich getrennten Moleküle oder Ionen werden im flüssigen oder gasförmigen Zustand beweglich und erhalten so die Gelegenheit, aufeinander einzuwirken[1]). So hat der Spruch der alten Chemiker „Corpora non agunt, nisi fluida“ in vielen Fällen eine Berechtigung.

Das Wasser wirkt außerdem noch häufig reaktionsbeschleunigend durch seine freien Ionen, wie später (§ 46) ausführlicher auseinanderzusetzen sein wird.

Ein nicht minder wichtiger Faktor bei der chemischen Reaktion ist die Wärme.

Steigerung der Temperatur bewirkt in Gasen und Flüssigkeiten eine schnellere Bewegung der Moleküle, die sich deshalb häufiger treffen können. Nach neueren Theorien scheint dies aber nicht auszureichen, um die thermische Reaktionsbeschleunigung zu deuten. Es wird vielmehr auch die Reaktionsfähigkeit einzelner Moleküle direkt „aktiviert“ dadurch, daß sie in stärkeren Schwingungszustand durch Aufnahme höherer Quanten Energie (§ 62) versetzt werden. Dadurch kommt man

[1]) Systeme, in denen alle reagierenden Stoffe in der gleichen Formart vorhanden sind, nennt man homogene, andere (z. B. fest—flüssig) heterogene Systeme.

auch der Erklärung der monomolekularen Zerfallsreaktionen näher, die durch einfaches Zusammenstoßen derselben Art von Molekülen kaum zu deuten sind, also vor allem den Zerfall in freie Atome, der bei der Reaktionsbeschleunigung sicher eine wesentliche Rolle spielt; einzelne besonders stark schwingende Moleküle der Gase zerfallen eben in ihre Bruchstücke.

Aus allen diesen Gründen steigt also die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur sehr schnell[1]. Auf diese Frage muß indessen noch näher eingegangen werden, um hier ein sehr wichtiges prinzipielles Mißverständnis zu verhüten. Man könnte nämlich meinen, die Zufuhr von Wärme, die eine Reaktion beschleunigt, habe eine innere Verwandtschaft mit der Zufuhr von Wärme, die endothermische Reaktionen begünstigt. Und doch sind dies zwei grundverschiedene Dinge.

Nehmen wir zwei Beispiele: Wenn wir Kohle und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bringen, so geschieht gar nichts. Wenn wir dasselbe aber bei hoher Temperatur tun, so vereinigen sie sich zu einer Verbindung C_2H_2, dem Acetylen. Bei dieser Reaktion werden große Mengen Wärme wirklich gebunden; sie sind im Acetylen als latente chemische Energie enthalten, und unter gewissen Umständen zerfällt das Acetylen in spontaner Reaktion unter Freiwerden erheblicher Wärmemengen wieder in C und H.

Ganz anders der zweite äußerlich ähnliche Fall. Wenn wir Wasserstoff und Sauerstoff in der Kälte mischen, geschieht anscheinend auch nichts, und wenn wir das Gemisch erhitzen, vereinigen sie sich ebenfalls zu Wasser, H_2O. Und doch ist hier alles anders. Bei der Vereinigung von H und O wird nicht nur keine Wärme gebunden, sondern vielmehr erzeugt. Das Erwärmen der Mischung dient nur zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Reaktion. Ist diese

---

[1] Temperaturerhöhung um je 10° bewirkt meist eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um je das 2—3fache (manchmal noch viel mehr, bis um das 7fache). $\frac{V_T + 10}{V_T}$ $(Q_{10}) = 2 — 3$ (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperaturregel, R-G-T-Regel).

erst einmal im Gang, so braucht man keine Spur Wärme mehr von außen zuzuführen; im Gegenteil, es geht nun die Reaktion ganz von selbst weiter, indem die spontan gebildete Wärme selbst dafür sorgt, daß die Geschwindigkeit auf der Höhe bleibt. In der Praxis zeigt sich dies dadurch, daß eine Erhitzung von einem Tausendstel einer Sekunde, ein Funke genügt, um die Reaktion für die Dauer in Gang zu bringen; während die erstgenannte endothermische Reaktion überhaupt sistiert, sobald die Wärmezufuhr aufhört.

Ich hoffe den Unterschied klargemacht zu haben, daß es sich im zweiten Falle nicht um ein Eingehen von Wärmeenergie in die Reaktion selbst handelt, sondern daß eben hier die Temperatursteigerung nur als ein beschleunigender Faktor fungiert, wie das unter anderen Umständen andere Faktoren sein können. Genau dasselbe gilt für die strahlende Energie (§ 62).

§ 31. Die wichtigste Ursache der Reaktionsbeschleunigung durch Wärmezufuhr ist die Steigerung des Zerfalles der Moleküle in freie Atome (thermische Dissoziation). Jedes Molekül hat die Tendenz, in freie Atome zu dissoziieren, so daß auch dabei ein Gleichgewicht auftritt.

Die Lage dieses Gleichgewichtes kann sehr verschieden sein. Manche Moleküle sind schon bei niederer Temp. merklich dissoziiert, dann sind reichlich freie Atome vorhanden. Bei anderen ist die Dissoziation bei niederen Temp. äußerst klein, sie steigt aber mit der Temp. Deshalb reagieren viele Stoffe merklich erst bei hoher Temp., wo reichlich freie Atome vorhanden sind; für die verbrauchten Atome bilden sich dann nach den Gleichgewichtsregeln immer wieder neue freie Atome, so daß dann die Reaktion ihren Gang weiter geht. Daß freie Atome schneller reagieren, als wenn sie erst einmal zu Molekülen zusammengeschlossen sind, erkennt man z. B. aus der größeren Wirksamkeit des „Status nascendi“.

Arsentrioxyd (As_2O_3) und Wasserstoff (H_2) reagieren z. B. in der Kälte nicht miteinander. Läßt man aber den Wasserstoff direkt in Berührung mit dem Arsentrioxyd (aus Zink und Salzsäure) entstehen, so resultiert Arsenwasserstoff. Die Erklärung ist folgende: Bei der Einwirkung von Zink auf

Salzsäure bilden sich freie Wasserstoffatome. Bevor diese nun sich zu Molekülen zusammenschließen, greifen sie schon das Arsentrioxyd an, da sie noch frei und reaktionskräftig sind; sind sie erst einmal zu Molekülen vereinigt, so ist die Affinität der Reaktion mit As_2O_3 nicht groß genug, um sie an sich zu reißen.

Auf der Entstehung freier Atome beruht in einigen Fällen auch die Katalyse (s. u.).

Analog den freien Atomen wirken die Ionen, die elektrisch aufgeladenen freien Atome. Infolgedessen verlaufen alle Reaktionen zwischen Ionen mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit.

§ 31a. Von den sonstigen Umständen, die Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben können, sei hier noch einer erwähnt, weil er große Bedeutung für Biologie und Technologie besitzt, die **Katalyse.** Unter katalytischen Reaktionen versteht man solche, bei denen die Anwesenheit eines Stoffes — des Katalysators — die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erheblich verändern kann (meist vergrößern), ohne daß dieser Stoff scheinbar an der Reaktion beteiligt ist; wenigstens ist er bei Ausbildung des schließlichen Gleichgewichtes in unverändertem Zustande vorhanden; er hat keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes, vermindert nur den Widerstand.

Solch ein Katalysator für die oben erwähnte Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ist z. B. fein verteiltes Platin, das diese Reaktion sehr energisch beschleunigt, auch bei gewöhnlicher Temperatur (s. bei Wasserstoff).

Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeit durch Katalyse erhöht wird, werden heute in der Technik mit großem Erfolge verwendet (s. Schwefelsäure, Ammoniak, in der Organ. Ch. Methanol, Fetthärtung).

Die Wirkung der Katalysatoren ist noch nicht in allen Fällen geklärt. Es scheint verschiedene Mechanismen zu geben. In einigen Fällen handelt es sich um Vermehrung der freien Atome resp. Ionen, also um die Herbeiführung einer Art status nascendi, so beim Platin, das den Sauerstoff einatomig löst, wahrscheinlich auch bei der katalytischen Hydrierung durch Wasserstoff + Ni oder Palladium. Diese Katalysen durch fein verteilte Metalle (Platinmohr u. dergl.) führen ohne scharfe

Grenze über zu der Erhöhung der Konzentration durch Oberflächenbindung (Adsorption), so vor allem, wenn chemisch indifferente feinporige Stoffe wie Kohle, Bimsstein u. dergl. als „Kontaktsubstanzen" dienen. Einer der wichtigsten Mechanismen scheint aber das Auftreten von intermediären Verbindungen zu sein, die dann sehr schnell wieder in anderer Richtung zerfallen, so daß der Katalysator wieder frei wird. Solche Katalysen gibt es der verschiedensten Art, z. B. wenn man Halogene mit Hilfe von Phosphor in Reaktion bringt, wobei zuerst PCl_3 entsteht, wenn Ferrosalze O_2 aufnehmen und wieder abgeben, ferner die Umsetzung von $CO + H_2$ zu Methanol usw., an Eisenkontakten, wobei Eisenkarbide als Zwischenstoffe entstehen (*Franz Fischer*) usw.

Solche Katalysatoren sind aber auch die Fermente, Stoffe der belebten Welt, die eine entscheidend wichtige Rolle in der Biologie spielen, indem sie Vorgänge, die für den Ablauf der Lebensvorgänge wesentlich sind, in auffallender Weise beschleunigen (s. in meinem Grundriß der Biochemie V. Aufl. 1925).

Größe und Aufbau der Atome. Kernladung und periodisches System.

§ 32. Die bisherigen Erörterungen konnten wir anstellen, ohne uns ein genaueres Bild von den Atomen zu machen. Wir konnten mit ihnen als theoretischen Grundeinheiten von unbestimmter Natur rechnen. In der Tat hat man sogar eine Zeitlang die Atome nur sozusagen als Bilder, als Abstraktionen angesehen und an ihrer realen Existenz gezweifelt. Diese Zweifel sind aber durch die moderne Entwicklung der Physikochemie behoben: die Forschung hat nicht nur ihre reale Existenz erwiesen, sondern auch ihre wahre Größe und ihren Bau kennen gelehrt.

Die Größe der Atome, resp. ihre Anzahl in einer gegebenen Stoffmasse ist nach etwa 10 Methoden der verschiedensten Art, die den verschiedensten Richtungen der Physik angehören, exakt bestimmt, und zwar mit erstaunlicher Übereinstimmung.

Die Methoden sind zum Teil mehr theoretischer Natur, z. B. im Zusammenhang mit der Quantentheorie, zum Teil direkte Messungen. Solche hat man z. B. angestellt an der Absenkung sehr feiner aufgeschlämmter Massen, an der Diffusion kolloidaler Partikeln, an der „*Brown*schen Bewegung" feinster Teilchen in Flüssigkeiten usw. Man kann auch an sehr kleinen Teilchen die elektrische Elementar-Ladung e direkt messen, und da man die Gesamtladung eines Grammatoms genau kennt (§ 41), so kann man die Zahl der Atome im Grammatom finden, denn sie ist

$= \text{Gesamtladung} / e \; (e = 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Coulombs, § 164).

Eine besonders elegante Methode zur Messung der Zahl der Atome ist die Zählung der von Radioelementen ausgesendeten α-Teilchen: man kann die einzelnen abgeschleuderten Heliumatome am Fluoreszenzschirm direkt aufleuchten sehen und zählen. Wenn man dazu noch die elektrische Gesamtladung der Strahlen mißt, so erhält man durch Division wieder die Ladung e des Einzelteilchens. Alle diese Methoden ergeben nahe aneinanderliegende Werte. Der letzte genaueste Wert der Messungen ist für die Anzahl von Elementarteilchen in der Masse eines Mols (22,4 Liter eines Gases) (*Loschmidt*sche Zahl)[1] $N_0 = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ (rund eine Quadrillion), oder im cm^3 Gas $2{,}45 \cdot 10^{19}$. Daraus folgt die Masse eines Atoms vom Atomgewicht A: $m = \frac{A}{6{,}06} \cdot 10^{-23}$ und eines Moleküls vom Mol.-G. M: $m = \frac{M}{6{,}06} \cdot 10^{-23}$. Ein Wasserstoffatom hat also die Masse $1{,}649 \cdot 10^{-24}$ und einen Durchmesser von zirka 10^{-8}cm. Dabei ist als Durchmesser des Atoms nicht die — nach seiner inneren Struktur nur ungenau definierbare — Größe des materiellen Gebildes zu verstehen, sondern seine „Wirkungssphäre", d. h. der Durchmesser des Raumes, den seine eigenen Kräfte erfüllen. Bis an die Grenze dieses Bereiches kann ein anderes Atom ihm nahekommen,

[1]) Häufig auch als *Avogadro*sche Zahl bezeichnet. Man sollte aber dem deutschen Physiker *L.* (geb. 1821), der zuerst die Zahl für 1 cm^3 Gas berechnete, die Ehre lassen. A. hat mit dieser Zahl gar nichts zu tun.

ohne seine Elektronenschalen zu deformieren. Allerdings spielen grade solche Deformationen, wo also fremde Atome in das Bereich eindringen, nach *Fajans* eine wichtige Rolle bei chemischen Umsetzungen. — Die Größenordnung anderer Atome (berechnet aus den Gitterstrukturen und den Atomschwingungen beim Schmelzpunkt) ist dieselbe, z. B. $C = 1{,}4$, $Cu = 2{,}27$, $Pb = 3{,}11$, $K = 3{,}82 \cdot 10^{-8}$.

§ 33. **Struktur der Atome.** Trotzdem also diese Elementarteilchen von unvorstellbarer Kleinheit sind, erweisen sie sich als Gebilde von recht komplizierter Struktur. Die Mittel, mit deren Hilfe wir in ihre Geheimnisse eingedrungen sind, sind die Beobachtungen der Spektrallinien, der sichtbaren wie der Röntgenspektra (§ 63), und die Erscheinungen des Atomzerfalls bei den radioaktiven Elementen.

Bei diesen verändert sich das Atom fortdauernd, indem es Teile seiner Substanz abgibt, und zwar sind dies entweder elektrisch geladene Heliumatome oder freie negative Elektronen. Die Elektronen sind die Elementarteile der negativen Elektrizität, freie Teile elektrischer Masse, die noch viel kleiner sind als das leichteste chemische Atom, nämlich etwa $^1/_{1800}$ des Wasserstoffatomes. Sie sind frei nur in negativem Zustande bekannt, so z. B. in den Kathodenstrahlen und in den β-Strahlen der Radioelemente: das entsprechende positive Elektron ist stets mit Masse fest verbunden: es ist mit dem elektrisch geladenen Wasserstoffatom, dem H-Ion identisch. Es ist der nackte Atomkern H^+ und als solcher das Urelement, das Proton.

Auf Grund der Forschungen insbesondere von *Bohr, Rutherford, Sommerfeld* bestehen nun die Atome aus einem im ganzen positiv geladenen Kern und einem System von um diesen Kern in bestimmten Bahnen sich bewegenden negativen Elektronen. Der Kern enthält nicht nur positive Ladungen, sondern auch negative, wie daraus hervorgeht, daß die Abstoßung von β-Strahlen zweifellos aus dem Kern erfolgt; aber die positiven überwiegen, so daß jedes Elementaratom eine bestimmte Menge wirksamer positiver Ladungen trägt. Diese Kernladungs-

zahl Z ist für jedes Element konstant und durch die Röntgenspektra zu bestimmen, da die entsprechenden Hauptlinien dieser Spektra mit zunehmender Ordnungszahl Z von immer kleinerer Wellenlänge sind.

Der Kern ist im Verhältnis zum Volumen des Gesamtatomes sehr klein, dessen Volum wird in der Hauptsache durch den Raum bestimmt, in dem die negativen Elektronen sich bewegen, seine Wirkungssphäre. Die Entfernung der Elektronen vom Kern ist von der Größenordnung 10^{-8}, die Durchmesser des Kerns und des Elektrons etwa $^1/_{10000}$ davon. Die Atomkerne bestehen aus Helium, ferner auch aus Wasserstoff, wodurch alte, aber nie beweisbare Vermutungen wieder ans Licht gebracht werden, die sich mit dem Aufbau aller Atome aus einem Urelement befaßt haben. (Näh. § 35 a.)

Um das elektrische Gleichgewicht herzustellen, muß nun jeder freien positiven Ladung des Atomkernes ein negatives Elektron entsprechen, das sich um den Kern in Planetenbahnen herumbewegt, und zwar in vorgeschriebenen Bahnen, die einen bestimmten Energieinhalt aufweisen. Diese Bahnen entsprechen in den Spektren bestimmten Wellenlinien. Diese Dinge sind das Bereich der Quantentheorie, und mit ihrer Hilfe (§ 62) hat man in einigen einfacheren Fällen diese Bahnen bestimmen können, und so ein Bild der Atomstruktur und der im Atom wirkenden Kräfte und Bewegungen entwerfen können, so in dem Atommodell des Wasserstoffes *(Bohr)*. Wir finden also in dieser Welt der äußersten Kleinheit noch ein Widerspiel des Sonnensystemes mit einem ruhenden Zentralkörper und in bestimmten Bahnen kreisenden Planeten.

Die vorgeschriebenen Bahnen sind z. T. kreisförmig, z. T. elliptisch. Immer eine gewisse Anzahl von Elektronen gruppieren sich zu „Schalen“, auf die wir § 37 a zurückkommen.

Von den äußeren Elektronen abhängig sind alle chemischen und magnetischen Eigenschaften der Atome, sowie die sichtbaren Lichtspektren, deren spezifische Mannigfaltigkeit in der Zahl und Schwingungsart der Elektronen beruht.

Die chemischen Eigenschaften sind bei verwandten Elementen ähnlich, zeigen also mit dem periodischen System eine Periodizität, die zweifellos auf periodische Änderungen des Baues der Elektronenhüllen hinweist, die wieder auf wichtige Zusammenhänge zwischen diesem und dem chemischen Verhalten der Elemente geführt haben (§ 36).

Vom Atomkern und den ihm ganz naheliegenden, kein sichtbares Licht emittierenden Elektronen abhängig sind dagegen die Erscheinungen der Radioaktivität und die Röntgenspektra. Bei diesen verschwinden alle chemischen Besonderheiten, alle Röntgenspektra sind gleich gebaut, und nur die Wellenlängen der entsprechenden Linien verschieden. Alle chemischen Vorgänge spielen sich also in der Peripherie des Atoms, an seinen Elektronen ab. Dagegen haben sie mit der eigentlichen Atommasse, die im Kern beruht, gar nichts zu tun (§ 35).

§ 33a. Wird das elektrische Gleichgewicht eines Atoms gestört, so entstehen aus den Atomen die elektrisch aufgeladenen **Ionen.** Diese sind zuerst nur in wässerigen Lösungen erkannt worden (§ 42), sie spielen aber auch in Kristallen und überhaupt bei jeder chemischen Reaktion die entscheidende Rolle, da überhaupt nur elektrisch geladene Atome chemisch wirksam sind (§ 36)[1]. Je nach der Natur der Ladung unterscheiden wir positive Kationen und negative Anionen. Nimmt nämlich ein neutrales Atomsystem von außen her ein negatives Elektron oder mehrere auf, so entsteht ein Anion, wird ihm dagegen eines oder mehrere seiner freien Elektronen fortgenommen, so bildet sich durch Überwiegen der positiven Kernladung ein Kation aus.

Diese Störungen des elektrischen Gleichgewichtes durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen stehen nun im engsten Zusammenhang mit den Störungen des chemischen Gleichgewichtes, die zur Ausbildung chemischer Verbindungen und zu chemischen Reaktionen führen.

[1]) Man muß also auch die nicht ional verlaufenden Reaktionen, z. B. der organischen Chemie, durch Elektronen deuten, doch ist deren Theorie noch nicht ausreichend entwickelt (§ 37).

Darauf werden wir unten im Zusammenhang zurückkommen. Störungen anderer Art sind es, die zum allmählichen Zerfall des Atomkernes führen, wie wir sie in der Abgabe von freien Elektronen oder von geladenen Heliumatomen bei den Radioelementen beobachten können. Im letzteren Falle wird durch Abgabe positiver Ladungen der Atomkern verändert, es treten also Veränderungen in der chemischen Grundnatur des Atomes auf: es entstehen neue Elemente (Näheres s. §§ 158ff.). Bei diesem Zerfall treten ferner sehr große Energieabgaben auf, die darauf schließen lassen, wie enorme Energiemassen überhaupt in den Atomkernen verankert liegen (vgl. § 3).

Daß ähnliche Zerfallsprozesse auch bei den anderen scheinbar inaktiven Elementen vor sich gehen, ist sehr wahrscheinlich, nur können wir sie wegen ihrer Langsamkeit nicht messen.

Bei künstlichem Eingriff (Bombardement mit α-Strahlen) kann nach *Rutherford* der Zerfall inaktiver Elemente nachgewiesen werden: Stickstoff kann aus seinem Atomkern nachweislich geringe Mengen Wasserstoff abspalten. Wahrscheinlich besteht also das Stickstoffatom aus Helium und Wasserstoff, analoge Versuche liegen für eine ganze Reihe von Elementen mit niedriger Z-Zahl vor.

Es ist danach mehr als nur wahrscheinlich, daß alle Atome aus Helium sowie aus Wasserstoff in enger Verklammerung bestehen. Damit wird eine alte, bereits vor 100 Jahren von *Prout* verfochtene Anschauung wiedererweckt.

Diese stützte sich darauf, daß viele Elemente genau oder fast genau ganzzahlige vielfache Atomgewichte gegenüber H = 1 haben. Indessen waren der Ausnahmen zu viele, zu viele Elemente zeigten Brüche im Atomgewicht, so daß die *Prout*sche Hypothese niemals recht ernst genommen wurde. Dieser wichtige Gegengrund fällt nunmehr fort, seitdem wir durch *Aston* (§ 35) wissen, daß alle bisher untersuchten Elemente mit nicht ganzzahligem Atomgewicht aus mehreren ganzzahligen Isotopen bestehen. Es haben also anscheinend tatsächlich alle Elemente ganzzahlige Atomgewichte, aber nicht gegen H = 1, sondern gegen O = 16, und damit auch gegen He = 4; dann hat aber H das Atomgewicht 1,0077. Wir

könnten also nur He als Urelement annehmen, aber jede Beziehung zum Wasserstoff, der doch auch zweifellos in den Atomkernen vorkommt, fiele weg. Da hilft nun die Relativitätstheorie aus der Not. Wir haben gesehen (§ 3), daß mit einem Energieverlust auch ein Massenverlust verbunden sein muß ($\triangle E = c^2 \triangle m$). Wir brauchen also nur anzunehmen, daß bei der Zusammenschweißung von 4 H-Atomen zu einem Heliumatom große Energiemengen abgegeben werden, dann können wir auch die Massenverminderung ($4 \cdot 1{,}0077 - 4{,}00 = 0{,}03$) akzeptieren. Freilich sind die Energieverluste ungeheuer, für die Bildung eines He-Kernes aus 4 H: $0{,}03\,c^2 = 6{,}7 \cdot 10^8$ Kal je gr-Atom. Die „Bildungswärme" eines He-Atomes ist also enorm groß, und damit seine Stabilität in den Atomkernen. In der Tat hat man noch niemals den Zerfall von He beobachtet, wohl aber *Paneth* kürzlich eine Entstehung von He aus H durch Palladiumkatalyse beschrieben. Die Bindung der außer dem He noch in den Atomkernen anzunehmenden Wasserstoffe ist etwas weniger fest, denn anderenfalls hätte man nicht die Abspaltung von H aus Atomkernen durch α-Strahlen auffinden können. Umgekehrt muß die Vereinigung der He-Komplexe zum eigentlichen Atomkern besonders bei schweren Atomen endotherm vor sich gegangen sein, denn sie zerfallen ja spontan unter Abgabe von Energie.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Atome der Sitz gewaltiger Energiemengen und gewaltiger elektrischer Kräfte sind, und daß in ihnen regelmäßige Bewegungen sich vollziehen. In der Hauptsache sind diese Kräfte im Gleichgewicht und erstrecken sich nur insoweit nach außen, als eben chemische Reaktionen, Anziehung anderer Atome unter Molekülbildung ersichtlich sind; nur in bestimmten Fällen sind bisher größere Energieabgaben in freier Form eben bei den Radioelementen beobachtet worden.

§ 34. **Das natürliche System der Elemente.** Wie erwähnt, hat jedes Atom eine zahlenmäßig bestimmbare positive Ladung, seine Ordnungszahl Z. Sie folgt im allgemeinen dem Atomgewicht, beträgt bei kleineren Atomgewichten etwa die Hälfte dieser Zahl, z. B. Wasser-

stoff = 1, Helium = 2, Lithium = 3, Beryllium = 4 usw. Bei höherem Atomgewicht bleibt sie hinter diesem Verhältnis zurück, so daß Uran bei einem Atomgewicht von 238 nur 92 Elektronen besitzt. Da die Ordnungszahl Z im Gegensatz zu den meisten anderen chemischen Konstanten von dem unveränderlichen Zentralkörper, dem Atomkern, abhängt, ist ihre Stufenfolge die sicherste Leitlinie für die natürliche Reihenfolge der Elemente.

Die Kernladungszahl tritt dadurch in Beziehung zu der Frage nach der Klassifikation und Ordnung der Elemente, so daß wir diese Frage in diesem Zusammenhange hier behandeln wollen, um so mehr, als das periodische, resp. natürliche System die Grundlage für die unten zu gebende Erklärung der Bindung der Atome und der Valenz ist.

Das Bedürfnis, die große Anzahl der Elemente zu ordnen, in größere Gruppen zusammenzufassen, hat sich schon früh gezeigt. Zwei Hauptgruppen scheinen sich von selbst darzubieten. Auf der einen Seite die Metalle, ihnen entgegengestellt die Nichtmetalle oder Metalloïde. So einleuchtend auf den ersten Blick diese Einteilung ist, so mangelhaft ist sie in wissenschaftlicher Beziehung. Denn es ist völlig unmöglich, die „Metalle“ einwandfrei abzugrenzen.

Nimmt man ihre äußeren Eigenschaften, ihren Glanz, ihre el. Leitfähigkeit usw. als Grundlage, so schließt man dadurch eine Anzahl von Elementen ein, die in chemischer Beziehung eng mit den Nichtmetallen zusammengehören, z. B. Antimon, das zweifellos äußerlich ein „Metall“ ist, aber chemisch zum Stickstoff zu stellen ist, andererseits schließt man den Wasserstoff aus, der zwar kein „Metall“ ist, aber chemisch ihnen nahesteht. Außerdem verschwinden alle diese Eigenschaften im Gaszustande; sie sind eben nur Attribute des metallischen Zustandes (§ 111), nicht der Elemente als solche. Und macht man den chemischen Unterschied zur Grundlage, daß die Metalle basenbildende, die Nichtmetalle säurebildende Elemente sind, so gilt das erstere in der Hauptsache nur für die Ionen der Elemente selbst, die bei fast allen Metallen Kationen sind, aber gar nicht für die Verbindungen mit komplexen

Ionen, denn so zweifellose Metalle wie das Mangan, das Gold, das Chrom sind in dieser Form Säurebildner.

Trotz alledem hat diese Einteilung in Metalle und Metalloïde, wenn man sie mit der Beschränkung anwendet, daß sie eben nur im allgemeinen, nicht in allen Einzelheiten Wert hat, großen praktischen Nutzen, so daß auch wir uns ihrer noch für die praktische Einteilung des Stoffes bedienen wollen, obwohl uns heute eine wissenschaftlich unanfechtbare Klassifikation der Elemente zur Verfügung steht, das **natürliche (periodische) System** der Elemente. Der Gedanke, der diesem System zugrunde liegt: die Elemente mit Hilfe ihrer Atomgewichte zu ordnen, ist ebenfalls ziemlich alt, doch seine konsequente Durchführung in einem System verdanken wir zwei Forschern, die unabhängig voneinander ihre Gedanken entwickelten: *D. Mendelejeff* und *Lothar Meyer.* Der Grundgedanke des jetzt allgemein angenommenen Systems ist folgender: Wenn man alle Elemente nach ihrem Atomgewicht anordnet, so ergibt sich, daß jedem Element nach je 7 Gliedern ein ihm nahe verwandtes Element folgt. Noch prägnanter ist die Übereinstimmung, wenn man die beiden ersten Siebenerreihen und dann immer Reihen von je 17 untereinander stellt (2 kleine, 3 große Perioden). Doch muß bei dieser Einteilung der Wasserstoff fortfallen, und He war noch nicht bekannt. Die sieben kleinsten Atomgewichte haben dann Lithium (7), Beryllium (9), Bor (11), Kohlenstoff (12), Stickstoff (14), Sauerstoff (16), Fluor (19).

Wenn man dieses System betrachtet, findet man, daß eine ganze Reihe wichtiger chemischer Eigenschaften tatsächlich periodisch auftreten, also von dem System richtig geordnet werden. So insbesondere die Wertigkeit, die Fähigkeit zur Basen-, resp. Säurebildung, ferner das Atomvolum u. a.

Dieses System hat durch neuere Forschungen einige Änderungen erfahren. So kam zu dem ersten „Schönheitsfehler", daß nämlich die in der sog. achten Gruppe untergebrachten Elemente nicht recht in das System hineinpaßten, der weitere, daß das Tellur unzweifelhaft ein höheres Atom-

gewicht hat als das Jod, so daß die Gruppeneinteilung in VI und VII eigentlich umgekehrt sein müßte.

Dann kam die Entdeckung der Edelgase, die gar nicht in das alte System hineinpaßten, wohl aber in eine neue Gruppe Null, zu der sie insofern paßten, weil sie keine Verbindungen eingehen, also nullwertig sind. Aber auch hier eine falsche Stellung, da Argon (40) hinter Kalium (39) gehörte.

Endlich ließen sich die Elemente der seltenen Erden mit ihren nahe beieinander liegenden Atomgewichten und ihrer großen Ähnlichkeit nicht in das periodische System einordnen.

§ 35. **Die Ordnungszahl Z.** Die Aufklärung dieser Abweichungen, sowie gleichzeitig eine Vertiefung des ganzen Systemes und eine Auflösung in ein natürliches System nach der Struktur der Atomkerne erbrachte nun die Einführung der Ordnungszahl Z (in der Tabelle in Klammern beigefügt). Diese zeigt, gemessen an den Röntgenspektren, keine periodische Änderung, sondern eine stetige, indem die Schwingungszahlen der entsprechenden Hauptlinien mit zunehmender Ordnungszahl stetig anwachsen *(Moseley)*. Die im gebräuchlichen System ersichtlichen periodischen Änderungen des chemischen Verhaltens dagegen hängen nicht vom Atomkern, sondern von den äußersten Elektronen ab, ebenso die sichtbaren Spektren (§ 63).

In den Fällen von regelwidrigem Verhalten im periodischen System entscheidet aber die Ordnungszahl, nicht das Atomgewicht. So ergibt sich z. B., daß Kalium trotz niederen Atomgewichtes, 39, eine höhere Ordnungszahl hat als Argon mit Atomgewicht 40, also in die nächsthöhere Gruppe gehört, wie es sein chemisches Verhalten vorschreibt. Ebenso liegt es bei dem abweichenden Verhalten von Jod und Tellur. Auch Co und Ni müssen gegenüber dem periodischen System umgekehrt gestellt werden, da Co eine kleinere Ordnungszahl hat als Nickel. Den Elementen der seltenen Erden zwischen Cer und Tantal, die in das ursprüngliche periodische System nicht passen, kommen im natürlichen System die Ordnungszahlen 59—71 zu. Es sind also 13 Elemente dort unter-

zubringen, von denen eins noch nicht sichergestellt ist (61)[1]; sie gehören aber alle in eine Gruppe (§ 37b). Das System der Ordnungszahl ermöglicht ferner, die endgültige Zahl der Elemente zu bestimmen. Es fehlen nämlich in der Reihe der Ordnungszahlen nur noch 3, bei 61, 85 und 87. Es sind also noch 3 Elemente unentdeckt (s. die Tabelle).

Die Bedeutung der Ordnungszahl Z für das System der Elemente ist aber eine viel weitergehende und führt in letzter Linie zu einer tiefgreifenden Änderung des früheren Elementbegriffes. Es zeigt sich nämlich, daß das Atomgewicht keine hinreichende Definition eines Elementes mehr ist.

Zunächst fand man bei den Radioelementen die auffallende Tatsache, daß an jedem Platz des Periodischen Systems nicht eines, sondern mehrere Radioelemente stehen, von sehr nahe verwandten Eigenschaften, aber verschiedenem Atomgewicht. *Fajans* nannte solche Gruppenbildungen Plejaden und die einzelnen in einer Plejade stehenden Elemente **Isotope.** Das bekannteste Beispiel sind die elf verschiedenen Arten isotopen Bleies, doch sind auch z. B. U I mit U II, sowie alle 3 Emanationen isotop. Näh. § 159.

Diese Isotopie folgt aus dem sog. Verschiebungssatz der Radioelemente, und dieser wieder aus den Ordnungszahlen.

Der Verschiebungssatz lautet: Bei jeder α-Strahlung geht das Element in ein anderes über, das in der gleichen Horizontalreihe des Per. Syst. um zwei Stellen weiter links steht, bei jeder β-Strahlung um eine Stelle nach rechts. Ist also eine α-Strahlung und zwei β-Strahlungen erfolgt, so steht das neue Element wieder als Isotop an demselben Platz, hat aber ein um vier geringeres Atomgewicht.

Die Erklärung folgt ohne weiteres aus der Kernladungszahl: Wenn ein Atom durch Abspaltung eines doppelt positiv geladenen He-Atoms (§ 158) zwei positive Kernladungen verliert, so geht eben seine Ordnungszahl um zwei Einheiten zurück. So wird aus Uran mit $Z = 92$ ein Isotop des Thors mit $Z = 90$ (Uran X); umgekehrt, wenn mit der β-Strahlung ein negatives Elektron aus dem Kern weggeht, so steigt die

[1]) Seine Entdeckung als Illinium wird bestritten.

Periodisches System der Elemente.

Gruppe	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Wertigkeit gegen H „ O	0 wertig 0 wertig	1 wertig 1 wertig	2 wertig 2 wertig	3 wertig 3 wertig	4 wertig 4 wertig	3 wertig 5 wertig	2 wertig 6 wertig	1 wertig 7 wertig			
Reihe 1	He 4,00 (2)	Li 6,94 (3)	Be 9,0 (4)	B 10,8 (5)	C 12,00 (6)	N 14,0 (7)	O 16,0 (8)	F 19,0 (9)			
2	Ne 20,2 (10)	Na 23,0 (11)	Mg 24,3 (12)	Al 26,9 (13)	Si 28,06 (14)	P 31,0 (15)	S 32,1 (16)	Cl 35,5 (17)			
3	Ar 39,9 (18)	K 39,1 (19)	Ca 40,1 (20)	Sc 45.1 (21)	Ti 48,1 (22)	V 51,0 (23)	Cr 52,0 (24)	Mn 54,9 (25)	Fe 55,8 (26)	Co 59,0 (27)	Ni 58,7 (28)
4		Cu 63,6 (29)	Zn 65,4 (30)	Ga 69,7 (31)	Ge 72,6 (32)	As 75,0 (33)	Se 79,2 (34)	Br 79,9 (35)			
5	Kr 82,9 (36)	Rb 85,5 (37)	Sr 87,6 (38)	Y 89,0 (39)	Zr 91,2 (40)	Nb 93,5 (41)	Mo 96,0 (42)	Ma (?) (43)	Ru 101,7 (44)	Rh 102,9 (45)	Pd 106,7 (46)
6		Ag 107,9 (47)	Cd 112,4 (48)	In 115 (49)	Sn 118,7 (50)	Sb 121,8 (51)	Te 127,5 (52)	I 126,9 (53)			
7	X 130,2 (54)	Cs 132,8 (55)	Ba 137,4 (56)	Seltene Erden (57—71)	Hf 178,6 (72)	Ta 181,5 (73)	W 184 (74)	Re (?) (75)	Os 190,9 (76)	Ir 193,1 (77)	Pt 195,2 (78)
8		Au 197,2 (79)	Hg 200,6 (80)	Tl*) 204,4 (81)	Pb*) 207,2 (82)	Bi*) 209,0 (83)	Pol*) 210,5 (84)	—**) (85)			
9	Em 222, 1*) (86)	—**) (87)	Ra*) 226,0 (88)	Ac*) ca 226 (89)	Th*) 232,1 (90)	Pa*) 234 (91)	U*) 238,2 (92)				

*) Dazu kommen die in dieser Tabelle fortgelassenen Isotopen der betr. Elemente, die bisher nur bei den Radioelementen bekannt sind (s. d.).

**) Die — bedeuten die noch nicht entdeckten Elemente (s. o.). (Eins in den seltenen Erden, der — fehlt also in unserer Tabelle.) Sonst fehlen nur noch 85 (Ekajod) und 87 (Ekacaesium), die wahrscheinlich radioaktiv und schwerlich zu finden sind.

Kernladung um 1: aus Aktinium ($Z = 89$) wird Radioaktinium mit $Z = 90$. Wenn wie bei U I erst ein He weggeht, dann zweimal ein Elektron, so ist die Verschiebung wieder ausgeglichen: U II ist wieder isotop mit U I, aber mit einem um 4 niedrigeren Atomgewicht.

Noch weit wichtiger aber war die ja schon an Blei gemachte Feststellung, daß die Isotopie durchaus nicht auf Radioelemente beschränkt ist, sondern bei sehr vielen Elementen vorkommt. Alle bisher untersuchten Elemente mit einem Bruch im Atomgewicht sind, wie die Methode der Massenspektrographie mit Hilfe der Kanalstrahlen *(Aston)* gezeigt hat, zusammengesetzt aus mehreren Isotopen, die sich außer durch das Atomgewicht in nichts unterscheiden, auch auf chemischem Wege nicht trennbar sind, wohl aber gelegentlich (bei Cl) durch fraktionierte Diffusion. So besteht Chlor aus mindestens 2 Isotopen vom Atomgewicht 35 und 37, Hg aus mindestens sieben um 200 herum usw. Nun sind aber beide Chlorarten unzweifelhaft „Chlor", und damit verliert der Elementbegriff seine bisherige scharfe Ausprägung durch das Atomgewicht.

Das Element muß vielmehr nun nach der Ordnungszahl bestimmt werden: ein Element ist ein Stoff, dessen sämtliche Atome gleiche Ordnungszahlen haben. Dann unterscheidet man „Reinelemente" mit durchweg gleichem Gewicht der Atome, und „Mischelemente" mit isotopen Atomen, die man „Atomarten" nennt.

Bei diesen Arbeiten ist weiter noch ein theoretisch ungemein wichtiges Resultat zutage gekommen: Alle Elemente mit ganzzahligem Atomgewicht sind Reinelemente (O, N, S usw.), und in denen mit Bruch sind alle Isotopen wiederum ganzzahlig. Es sind also alle reinen Atomgewichte ganzzahlig in bezug auf Sauerstoff $= 16$ und können damit also aus Helium resp. He + H bestehen (über den Übergang von H in He und seine Zahlenverschiebung s. § 33). Damit wird also die hundert Jahre alte *Prout*sche Idee von der modernsten Forschung anerkannt. Daß tatsächlich im Kern H gebunden ist, hat *Rutherford* nachgewiesen, indem er durch Elektronen-

stoß H aus dem Stickstoffkern und anderen Elementen absprengen konnte.

§ 36. Natur der Valenzkräfte. Die erwähnten Feststellungen, daß innerhalb der Atome erhebliche elektrische Kräfte wirksam sind, haben nun einen klärenden Einfluß auf eine der allerwichtigsten und bisher dunkelsten Fragen der allgemeinen Chemie gehabt, nämlich auf die Frage, welche Kräfte denn die Atome verschiedener Elemente aneinander binden, sie zu Verbindungen vereinigen, und wie die großen Verschiedenheiten in Art und Maß der chemischen Verwandtschaft, der Affinität zu erklären sind, also die Frage der Valenzkräfte. Denn wir müssen uns darüber klar sein, daß die Valenzstriche, die wir (§ 23) eingeführt haben, und im einzelnen immer wieder anwenden werden, innerlich gar nichts bedeuten. Es sind weiter nichts als Ordnungssymbole. Wenn wir empirisch wissen, daß z. B. ein Schwefelatom 2 Wasserstoffe bindet, so machen wir eben ein S mit 2 Strichen usw. Irgendwelchen Hinweis etwa auf spezifisch gerichtete Kräfte sollen diese rein formellen Symbole durchaus nicht geben, sie sagen über die Art der Valenz gar nichts aus.

Außerdem hat man längst erkannt, daß die einfachen „Valenzstriche" für die Anorganische Chemie auch nicht entfernt ausreichen, um die Struktur aller Verbindungen wiederzugeben. Schon für die einfachen Hydrate usw., — die unzweifelhaft chemische Verbindungen sind —, war die Möglichkeit der anzubringenden Striche bald erschöpft; man mußte also anfangen, mit Nebenvalenzen u. dgl. zu arbeiten, noch viel mehr war dies aber bei den sog. Komplexverbindungen, z. B. des Platins, des Kobalts usw. der Fall. Mit dieser Unterscheidung von Haupt- und Nebenvalenzen wurde denn freilich das Wesen der Valenz immer dunkler. Der Valenzgrad, die Wertigkeit konnte danach in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Formell hat dann *A. Werner* auf diesem Gebiete Ordnung geschaffen. Er hat zur Einordnung der komplizierteren Verbindungen das Schema der Strichvalenz durch Einführung der „Koordinationszahl" ergänzt. Diese sagt

aus, wie viele andere Atome, Radikale oder andere ganze Moleküle (z. B. Wasser) ein Atom zu einem räumlich gedachten Komplex binden kann; an diesen Komplex binden sich, wenn der Komplex ein Ion ist, andere Ionen. Die Koordinationszahl ist nur selten mit der „normalen Strichvalenz" identisch. So hat der sonst dreiwertige N die Koordinationszahl 4, bildet z. B. den Kationkomplex $[NH_4]^{\cdot}$ (Ammonium § 121). Auch in anderen Fällen, so z. B. bei den Sauerstoffsäuren mehrerer Elemente, ist sie 4; bei den meisten Schwermetallen 6. So hat Phosphor in seinen Säuren die Koordinationszahl 4, danach haben die Komplexe, die als Anionen auftreten, folgende Formeln (alle vom sog. fünfwertigen Phosphor):

$[H_2PO_2]H$	$[HPO_3]H_2$	$[PO_4]H_3$
unterphosph. Säure	phosphorige S.	Phosphorsäure

Die *Werner*sche Anschauung löst sehr viele frühere Schwierigkeiten in den Formelbildern, erklärt manche Absonderlichkeiten und ist als ordnendes Prinzip sehr hoch anzuschlagen. Theoretisch ist sie schon deswegen wichtig, wie sie auf die „Strichvalenzen" verzichtet und mit allgemein nach allen Richtungen des Raumes gehenden Anziehungskräften rechnet, wie dies ja jede wirkliche Theorie der Valenz tun muß. Sie macht aber keine speziellen Annahmen über die Art und den Umfang der Kräfte. Hier setzen nun die Theorien ein, welche auf Grund der modernen Elektronik die Valenz erklären.

Es ist nun sehr merkwürdig, daß die allermodernsten Valenztheorien durchaus an die älteste, von *Berzelius* eingeführte Theorie anknüpfen: sie sind auf elektrochemischen Vorstellungen gegründet. *Berzelius* hatte, von allen Einzelheiten abgesehen, die Elemente eingeteilt in solche elektronegativen Charakters, wie z. B. Chlor, und elektropositiven, wie die Metalle, und hatte angenommen, daß nur entgegengesetzt elektrische Atome sich binden können. Diese anfänglich als ordnendes Prinzip sehr angesehene Theorie wurde immer mehr in den Hintergrund gedrängt und schließlich ganz aufgegeben. Der Hauptgrund dafür war das überragende Aufblühen der

Kohlenstoffchemie, wo allerdings diese Theorie ganz versagte. Denn das C-Atom hat sinnfällig die gleiche Vorliebe für negative wie für positive Elemente, es bindet sie mit gleicher (vierzähliger) Valenz und bindet außerdem mit gleicher Valenz auch weitere C-Atome zu Ketten und ringförmigen Gebilden. Diese Neigung zur Bindung an elektrisch gleichartige Atome, zur homoiopolaren Bindung[1]), war nach der *Berzelius*schen Theorie schlechterdings unerklärlich, die nur die Bindung entgegengesetzter, heteropolarer Atome erklären konnte. Erst nach fast 50 Jahren erweckte *Helmholtz* die alte Theorie prinzipiell wieder zum Leben, als er die Idee des erst später experimentell gefundenen Elektrons als elektrischen Elementarteilchens einführte.

§ 37. Auf den Elektronen beruht also, nachdem wir ihre entscheidende Bedeutung für die Atomstruktur kennen gelernt haben, naturgemäß auch die Valenz, und zwar auf den äußersten Elektronen, von denen, wie schon erwähnt, alle chemischen Eigenschaften überhaupt abhängen. Diese Elektronen sind es also, die wir mit *Joh. Stark* als Valenzelektronen bezeichnen. Eine Verbindung zweier Atome kommt dadurch zustande, daß eine oder mehrere Valenzelektronen sich an einem Atom lockern und zu dem anderen herübergezogen werden, also eine Brücke zwischen den beiden Atomen bilden. In erster Annäherung betrachtet, hängt also die Valenzzahl von der Zahl der in Bewegung gesetzten Valenzelektronen ab.

Als nächste einfache Folgerung können wir dann weiter schließen: wenn die Lockerung eines Elektrons eine weitgehende ist, so daß es sich fast ganz zu dem anderen Atom hinüberbegibt, so ist die Folge davon eine verschiedene Aufladung der betr. Atome: das eine verliert ein Elektron, ladet sich also positiv auf, wird ein Kation, z. B. H^+, das andere bekommt eines dazu, wird ein Anion, z. B. Cl^-. In dieser Weise entstehen die Verbindungen heteropolarer Natur, wie H^+Cl^-, $N^{3-}(H^+)_3$, und über-

[1]) homoios (griech.) heißt ähnlich, heteros anders.

haupt die meisten anorganischen Verbindungen. Lockern sich aber Elektronen an beiden Atomen, ohne ihren Zusammenhang im wesentlichen zu verlieren, bleiben beide beiden Atomen zugehörig, so entstehen die homoiopolaren Bindungen, wie wir sie bei den gasförmigen Elementen N_2, O_2 und namentlich bei den Kohlenstoffbindungen — C — C — so häufig finden. Mit diesen, deren Theorie noch weit zurück ist, wollen wir uns nicht weiter befassen, sondern nur mit den heteropolaren der anorganischen Chemie.

Wir sind nun schon einen Schritt weiter gekommen und haben gesehen, daß Reaktionen und Verbindungen nur zustande kommen unter Ausbildung von Ionen, d. h. durch Aufladung der vorher neutralen Atome. Damit ist die Valenzlehre auf die sichere Basis der Elektrizitätslehre gestellt, denn elektrische Ladungen müssen sich nach den *Coulomb*schen Gesetzen anziehen oder abstoßen, und auch quantitativ gelangen wir zu einer Grundlage, denn die Kraft zwischen diesen Ladungen ist proportional den Ladungen und umgekehrt dem Quadrat der Entfernung.

Von diesen einfachen Grundlagen bis zu einer vollkommenen Theorie der Valenz, die alle die verwickelten Erscheinungen der anorganischen Chemie, die Basen- und Säurebildung, die Hydrate, die Komplexe, die Vielwertigkeit usw. erklären und zahlenmäßig vorhersagen soll, ist aber noch ein weiter Weg, aber wir befinden uns auf diesem Wege und zwar durch die Theorien, die von *W. Kossel* aufgebaut und von *Fajans* in einem sehr wesentlichen Punkte erweitert worden sind.

Kossel geht von der einfacheren Voraussetzung aus, daß die Atome resp. Ionen mit ihrer Elektronenhülle als starre Kugeln anzusehen sind und bestimmte Ladungen tragen. Sind die Ladungen nach außen wirksam, so treten *Coulomb*sche Kräfte auf, die genau zu berechnen sind, wenn wir kennen: 1. die Größe der Ladungen in Vielfachen von der Elementarladung e (§ 164), und 2. den Radius der Atombereiche, sowie die Entfernung dieser Atombereiche voneinander. Je größer die Ladung der Atome, je kleiner ihr Radius, desto größer die Kräfte. Die Ladungen werden aber um so größer, je mehr Valenz-

elektronen dem einen Atom entzogen, dem anderen zugeführt werden, und die Entfernungen können um so kleiner werden, je niedriger das Atomvolum ist, je näher also die Atome aneinander gebracht werden können. *Fajans* ist über die Beschränkung auf starre Atome hinausgegangen und hat die Formveränderungen der Elektronenhüllen, ihre Deformierbarkeit durch die Kräfte des anderen Atoms, mit in seine Rechnungen hineingezogen; dadurch ändern sich die möglichen Entfernungen und damit die möglichen Kräfte. Wir kommen darauf im § 39a nochmals zurück und müssen uns hier damit begnügen, die beiden Theorien gemeinsame Grundlage der elektrischen Kräfte zwischen zwei Atomen kurz zu erörtern.

§ 37a. Allen modernen und damit auch diesen Valenztheorien ist es gemeinsam, daß sie von geladenen Atomen, also Ionen, ausgehen. Das ist selbstverständlich, denn das ungeladene Atom ist ja in sich elektrisch neutral, seine positiven Kernladungen werden durch negative Elektronen gerade abgesättigt: es übt also keinerlei elektrische Kräfte nach außen, mithin keinerlei Affinität aus. Der erste Akt jeder Valenzbetätigung muß also sein, daß die Atome durch irgendwelche Kräfte aufgeladen werden. Dem einen neutralen Atom muß ein Elektron entrissen werden, gegen die Anziehungskräfte zwischen Kern und Elektronen; dazu ist also jedenfalls Arbeit nötig. Diese Arbeit muß kompensiert werden durch die im anderen Teil der Reaktion, der negativen Aufladung des anderen Atoms und der Annäherung der beiden nunmehrigen Ionen gewonnene Arbeit: nur wenn die gewonnene Arbeit größer ist als die aufgewendete, kann eine freiwillige Reaktion erfolgen (über einige diesbezügl. Zahlen s. § 58). Es muß also die Arbeit der positiven Aufladung möglichst klein, die der negativen möglichst groß sein, d. h. beide Atome müssen eine gewisse „Neigung“ haben, in die entsprechenden Ionen überzugehen.

Da nun die chemischen Eigenschaften der Elemente mit dem Per. Syst. zusammenhängen und in diesem bestimmte Gruppen regelmäßig die Neigung zeigen, sich einfach, zweifach usw. positiv aufzuladen, wie z. B. Na,

Mg, Al, andere wieder regelmäßig negativ, wie F, S, P, so suchte *Kossel* nach den Ursachen dieser Zusammenhänge und fand sie in der relativen Stellung der Elemente zu den Edelgasen.

Diese haben bekanntlich absolut stabile Atomsysteme: sie lassen sich in chemischen Vorgängen überhaupt nicht aufladen, geben keinerlei Verbindungen mit anderen Atomen. Sie haben also gar keine „Neigung", weder nach positiver noch negativer Ladung, sie bilden also sozusagen den Wendepunkt solcher Neigung. In der Tat bilden sie ihn auch zwischen den ihnen nahestehenden Elementen, deren „Neigung" mit der Entfernung ihrer Stellung im Per. Syst. von den Edelgasen regelmäßig im positiven resp. negativen Sinne zunimmt, wie wir gleich näher schildern werden.

Diese absolute Stabilität der Edelgase muß natürlich mit dem Bau ihrer Elektronenhülle zusammenhängen.

Diese beginnt beim Helium damit, daß zwei Elektronen den Kern umlaufen, die sehr stabil gebunden sind (K-Schale). Dann aber folgt — beim Li — ein drittes, das außerhalb der Heliumschale läuft und leicht abgegeben werden kann; dabei entsteht also leicht ein positives Ion, ähnlich Be. Es bildet sich dann eine neue Schale (L-Schale) aus, bis sie beim Neon $2 + 8$ erreicht hat, und so enthalten alle Edelgase eine äußere Schale von 8 Elektronen (Argon $2 + 8 + 8$), die besonders stabil ist, wahrscheinlich in Würfelform angeordnet (*Born*). Beim Argon ist die M-Schale vollendet. Dann beginnt mit K die N-Schale, Ca setzt sie fort. (Bei Scandium beginnt eine Abweichung, s. u.)

Kossel nimmt an, daß die Neigung, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, mit der Zahl der äußeren Elektronen zusammenhängt, die bestrebt ist, sich entweder zu acht zu ergänzen, Aufnahme, oder die über die acht des nächstinneren Ringes hinausgehenden abzugeben, jedenfalls also dem Edelgastypus sich anzugleichen.

Wir entnehmen der *Kossel*schen Tabelle folgende Einzelheit, betr. die Gruppierung um das Neon mit $Z = 10$, resp. Argon mit 18.

C	N	O	F	**Ne**	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	**Ar**	K	Ca	(Sc)
6	7	8	9	**10**	11	12	13	14	15	16	17	**18**	19	20	(21)

Im einzelnen folgt daraus in bezug auf Art und Zahl der Valenz: Vor Neon steht Fluor mit 2 + 7, vor Argon analog Chlor mit 2 + 8 + 7 Elektronen. Beide haben also den Wunsch, ihren äußersten Ring durch Aufnahme eines Elektrons zu ergänzen, d. h. sie neigen zur Anionenbildung, und zwar unter Abgabe von Energie. Umgekehrt steht hinter Neon Na mit 2 + 9 Elektronen, hinter Argon K mit 2 + 8 + 9 Elektronen, d. h. beide sind geneigt, ein Elektron abzugeben, sich zum Kation aufzuladen. Ganz analog stehen um eine Stelle weiter um das Ne das sich zweimal negativ aufladende O und das sich zweiwertig positiv aufladende Mg, um Argon dementsprechend S und Ca. In der dritten Stelle stehen um Ne resp. Ar die dreifach negativen N und P, die dreifach positiven Al (und Sc). Die vierwertigen Elemente stehen genau in der Mitte zwischen zwei Edelgasen, so C mit Z = 6 zwischen Helium mit 2 und Neon mit 10, Silicium mit 14 zwischen Neon und Argon. Sie haben also genau dieselbe Neigung, 4 Elektronen aufzunehmen, wie abzugeben; und dies stimmt offensichtlich mit ihrem chemischen Verhalten, da sie ebenso leicht elektropositive wie -negative Elemente binden, so der Kohlenstoff H und Cl zu CH_4 und CCl_4.

Es ist aber die Fähigkeit der Elektronenverschiebung nicht darauf beschränkt, daß die Atome sich dem nächstliegenden Edelgas annähern. Sie können sich auch dem nächst entfernten in umgekehrter Richtung angleichen: dann wechselt ihre Valenz und wird zugleich viel höher. So kann Cl mit anfänglich 17 Elektronen davon 7 abgeben, um sich dem Neon mit 10 anzugleichen; es wird dann positiv siebenwertig. Genau so kann der Schwefel positiv sechswertig (Schwefelsäure), der Phosphor positiv fünfwertig (Phosphorsäure) sein, während dieselben Atome, wie erwähnt, bei der umgekehrten Ausgleichung negativ ein-, zwei-, dreiwertig sind. Ob diese positive Vielwertigkeit mehr als eine formale Analogie ist, ist freilich nicht sicher, es handelt sich hier z. T. um koordinative Bindungen, also Komplexe.

§ 37b. Die Anordnung um die Edelgase herum gilt nach *Bohr* nur für die Gruppen bis zum Argon, resp. darüber hinaus bis K und Ca, die noch ganz normal 1 resp. 2 leicht abdissoziierbare Elektronen außerhalb der M-Schale als

Beginn der N-Schale haben. Dagegen werden die nächsten Elemente, Sc, Ti, so gebildet, daß eine Komplettierung der M-Schale eintritt, also eine Zwischenschale gebildet wird, die 10 Elektronen enthält und beim Ni ($Z = 28$) beendet ist; Gesamtstruktur also $2 + 8 + 8 + 10$. Mit Cu ($Z = 29$) beginnt dann die Weiterbildung der N-Schale, die beim Krypton ($Z = 36$) mit wieder 8 als Außenschale fertig ist: $2 + 8 + 8 + 10 + 8$. Diese „Zwischengruppen" sind dadurch charakterisiert, daß sie leicht Elektronen nach außen abgeben, die also zu Valenzelektronen werden, oder von außen aufnehmen. Damit erhöht oder vermindert sich die Valenzzahl. So kann z. B. Cu ($Z = 29$) die Struktur haben: 2, 8, 8, 10, 1 (10 = Zwischengruppe, 1 Valenzelektron). Dann ist es also positiv einwertig. Wenn aber die Zwischengruppe ein weiteres Elektronen nach außen abgibt, so daß die Struktur 2, 8, 8, 9, 2 entsteht, wird es zweiwertig. Diese Elemente haben also einen ähnlichen Bau der äußeren Elektronen und sind sich damit chemisch sehr ähnlich (Schwermetalltypus). Es sei noch erwähnt, daß bei diesen Elementen die Deformierung (§ 39a) im Sinne von *Fajans* erheblich größer ist, als bei den Elementen mit Edelgastypus, wodurch viele besondere Eigenschaften der Elemente, von der Färbung ihrer Salze bis zur Komplexbildung, eine Erklärung finden.

Auf diese Elemente folgen wieder zwei, Rubidium, $Z = 37$, und Sr mit Anlegung der O-Schale, dann wieder eine Zwischengruppe von weiteren 8 (Y bis Pd) mit sehr ähnlichen Eigenschaften, dann wieder eine normale Schalenausbildung bis zum Xenon ($Z = 54$), dann wieder die neue P-Schale mit Cs und Ba und nun die ganz große Zwischengruppe der seltenen Erden, deren fast konstante Dreiwertigkeit und große chemische Ähnlichkeit trotz steigendem Z eben dadurch erklärt wird, daß alle neu hinzutretenden El. in die Zwischengruppe gehen, ohne daß die äußere Schale sich ändert. Die äußersten El. sind stets 3, die Zwischengruppe wächst von 18 auf 32; Z von 57 auf 71 usw.

Was besagt alles dies nun rein chemisch betrachtet? Wenn wir zwei Atome haben, deren Gleichgewichtsbedingungen so gelegen sind, daß bei ihrer Vereinigung Energie gewonnen wird, so „vereinigen" sie sich. Bringen

wir z. B. Chlor und Kalium im Gaszustande zusammen, so entreißt das Chlor**atom** Cl dem K-Atom ein Elektron und lädt sich zum Chlor**anion** Cl^- auf, das nun das entstandene K-Kation durch elektrostatische Kräfte bindet, deren Größe abhängt von der einfachen Ladung des Cl^-, der einfachen des K^+ und der Entfernung. Die Möglichkeit der Annäherung beider Ionen hängt von den beiden Atombereichen, also vom Atomvolumen beider Atome ab.

Diese Kräfte halten die Verbindung KCl aufrecht, solange keine stärkeren Kräfte das Gleichgewicht wieder stören, also z. B. im Gaszustande innerhalb gewisser Temperaturbereiche, sowie im Kristallgitter. In Lösung können gewisse Störungen eintreten, indem die elektrischen Anziehungskräfte durch die hohe Diel. Konst. des Wassers vermindert werden, dann tritt u. U. **elektrolytische Dissoziation** ein: wenn nämlich die Anziehung dadurch so schwach wird, daß die Ionen räumlich auseinandergedrängt werden, wie dies bei Salzen mit schwacher Ladung und hohem Atomvolum (K^+ und Cl^-) tatsächlich der Fall ist (§ 41). Dagegen bindet z. B. ein Fe^{++}-Ion das S^{--}-Ion so fest, daß es in Wasser nicht zerfällt, usw. Auf einzelne Fragen kommen wir noch zurück.

Nun ist aber eine sehr wichtige Sache noch zu bedenken. Diese einfachste Form der Theorie rechnet zunächst nur mit **freien Atomen**. Solche gibt es aber fast nie in höherer Konzentration. Die Stoffe sind entweder in Kristallgittern oder in Molekülen gebunden, soweit es sich nicht um einfache Gleichgewichte bereits **vorhandener** Ionen in wässeriger Lösung handelt, bei denen der Rolle des Wassers wegen ganz besondere Bedingungen vorliegen.

Sollen also die Atome wirken, so müssen sie entweder durch Aufhebung der Gitter gegen die Gitterenergie oder der Moleküle durch Aufhebung der Molekularattraktion freigesetzt werden. Dazu gehört nun aber wieder Energie, und auch diese muß bei der Reaktion noch aus der Aufladung des Anions der schließlichen Verbindung gewonnen werden (s. a. § 58). Dadurch kann das Bild der eigentlichen Affinität der **Atome** erheblich verdunkelt werden. Es wird natürlich die Theorie an sich nicht beschränkt, wohl aber

ihre Voraussagen über die Bedingungen, unter denen eine Reaktion eintreten, und wie weit sie vorschreiten kann, also ihre Gleichgewichte. Ganz allgemein gesagt, entstehen aus den verschiedenen Affinitäten, welche die Atome gegen dieses oder jenes andere Atom unter bestimmten Bedingungen haben, jene Gleichgewichte, die das Wesen aller chemischen Reaktionen ausmachen. Zugrunde aber liegt ihnen immer die eigentliche Ionenvalenz als elektrische Anziehungskraft.

§ 38. Diese Seite der *Kossel*schen Theorie mußte wenigstens etwas ausführlicher gegeben werden, weil sie auch dem Anfänger ein Bild von der Valenz zu geben imstande ist. Die anderen Fragen, wie die Theorie auch die komplizierten Bindungen, vor allem auch die der bisherigen Anschauung so schwierigen Komplexverbindungen, und den Grad des Zusammenhanges, also die Zersetzlichkeit der Verbindung, das Auftreten freier Ionen, basischer Salze, Kristallwasser usw. erklärt, sind im einzelnen hier nicht zu verfolgen, um so weniger, als die ursprüngliche *Kossel*sche Voraussetzung starrer Ionengebilde der Kritik unterliegt (*Fajans*, § 39a). Es muß genügen, folgendes festzustellen: Jedes negativ geladene Atom, also Anion im weiteren Sinne, bindet zunächst soviel positive Atome, wie der Aufladung entspricht: also z. B. der dreiwertig aufgeladene Stickstoff drei H, deren negative Elektronen er herübergezogen hat. Dies ist die Folge der Aufladung zum Zwecke der Annäherung an die Stabilität der Edelgase, und stellt die eigentliche Valenzbindung dar, so HCl, H_2O, H_3N und umgekehrt, z. B. P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7.

Darüber hinaus gibt aber die elektrische Aufladung noch Veranlassung zu weiteren Auswirkungen, denn jedes negativ geladene Atom muß jedes positiv geladene anziehen, wo es auch sei, nach den elektrischen Gesetzen; nur die Kraft der Anziehung hängt ab von der Größe der Ladungen und der Entfernung.

Es kann also das dreifach geladene N-Atom zwar keinem weiteren Wasserstoffatom das Elektron fortnehmen und es dadurch binden, es ist also gegen Wasserstoffatome dreiwertig. Wo aber ein Wasserstoffion vorhanden ist, wie z. B. in wäss. HCl, zieht es dieses noch an. Es wirken dann beide negative

Atome auf das H-Ion; sie konkurrieren miteinander; aber das dreifach geladene N-Atom zieht stärker an; es bildet sich die Komplexverbindung NH_4Cl mit dem Kation $[NH_4]^{\cdot}$, indem mit Hilfe des H nun auch das Cl in die Bindungssphäre des N hineingezogen wird, und nun seinerseits auf alle 4 H-Atome, die „strittigen" Atome wirkt.

Umgekehrt bindet das dreifach positive Goldatom (Au) zunächst in einfacher „Valenzbindung" 3 Chloratome, indem es ihnen negative Elektronen abgibt. Darüber hinaus kann aber dann das Goldatom noch weitere Chlorionen anziehen, z. B. im Chlorkalium KCl. Dann bildet sich der Komplex $AuCl_4K$ mit dem Anion $[AuCl_4]'$. Es konkurrieren dann Au und K um die strittigen 4 Chloratome (vgl. die Ladungsschemata unten).

Dieses Anziehungsvermögen steigt natürlich mit Steigerung der Ladung, sinkt mit zunehmender Entfernung vom Sitz der Kraft, dem Mittelpunkt des Atomes.

Es sind also Atome mit mehrfacher Ladung, und bei gleicher Ladung mit kleinerem Atomvolumen, zu stärkeren Bindungen geneigt, als die relativ großen Atome mit einer Ladung, z. B. der Alkalimetalle. Deshalb sind deren Salze sehr zum Zerfall geneigt (elektrolytische Dissoziation, s. o.), während die kleinen Atome der Schwermetalle einerseits zu wenig dissoziierten Salzbindungen, andererseits stark zu Komplexbindungen neigen, weil eben ihre Anziehungskraft auf entgegengesetzt geladene Atome sehr groß ist, auch wenn diese schon anderweitig gebunden sind.

§ 39. Hierfür seien einige Beispiele angeführt, die gleichzeitig auf eine der wichtigsten Fragen, nämlich die Rolle des Wassers bei allen Reaktionen der anorganischen Chemie, z. B. die Bildung von Basen und Säuren, Antwort geben.

Man betrachte die „Ladungsschemata" für die einfachsten Verbindungen der Nichtmetalle (s. u.).

Das Chlor ist nur durch eine Ladung an das H gebunden, der Sauerstoff im Wasser durch 2, der Stickstoff durch 3. Wenn also HCl mit H_2O zusammenkommt, so ist die Anziehungskraft des Sauerstoffes mit 2 Ladungen auf das $H^{\cdot}$-Ion stärker als die des Chlors; der Sauerstoff reißt also ein $H^{\cdot}$-Ion aus dem HCl los und bindet das Ion in einem Komplex mit

H_2O als „hydratisiertes Ion“ $[H_3O]^+$. HCl wirkt also in Wasser als Säure mit dem Anion Cl'. Wenn dagegen NH_3 mit H_2O reagiert, so bindet das dreiwertige N das H^+ stärker als der Sauerstoff, es tritt also Dissoziation des Wassers in dem Sinne ein, daß H komplex gebunden wird und OH' frei wird, es entsteht das Kation $[NH_4]^·$ (s. o.); Ammoniak, NH_3 ist also in Wasser und noch mehr in den ja noch leichter H˙ abgebenden Säuren (s. o.) basisch.

Diese Eigenschaften nehmen mit zunehmendem Atomvolumen ab. So ist im H_2S, noch mehr im H_2Se und H_2Te, die in der Ladung dem Wasser entsprechen, die Bindung der Wasserstoffe an das negative Atom viel schwächer, als an Sauerstoff. Die betr. Substanzen wirken also z. B. auf HCl nicht mehr Wasserstoff anziehend, im Gegenteil wirken sie selbst in Wasser als Säuren, da ihnen dessen Sauerstoff ebenso gut den Wasserstoff als Ion fortnimmt und als Komplex mit dem Wasser vereinigt, wie dem HCl. Umgekehrt wird im PH_3, AsH_3, SbH_3 die Bindung des H immer schwächer als im NH_3, diese Stoffe wirken in Wasser kaum noch als Basen, da die Fähigkeit zur Anziehung von H˙ aus dem Wasser und damit zur Bildung der betr. komplexen Kationen bei PH_4^+ noch schwach, bei den anderen nicht mehr nachweisbar vorhanden ist.

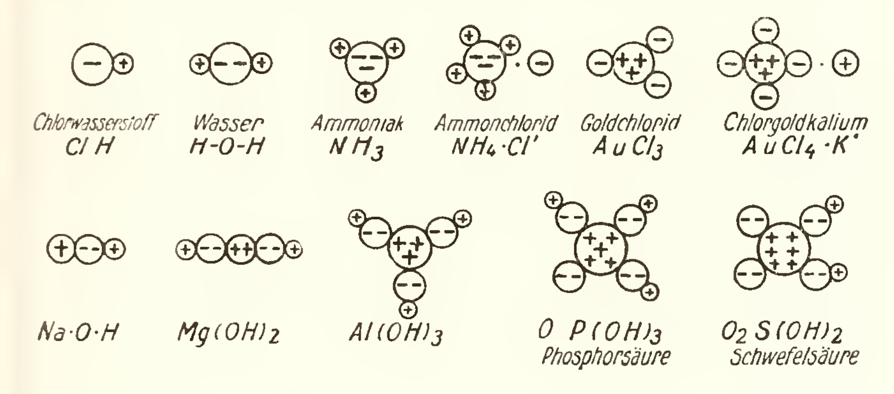
Analog läßt sich die verschiedenartige Dissoziation der Hydroxyde aller Elemente erklären. Tritt z. B. KOH mit Wasser zusammen, so bindet das sehr kleine H-Atom das O-Atom fester als das große, ebenfalls einwertige K-Atom. Es tritt also Dissoziation in K˙ und OH' ein, KOH ist basenbildend.

Wächst dagegen die positive Ladung, resp. sinkt das Atomvolum, so wird die Bildung des Metallatoms an das Sauerstoffatom immer fester. Bei Zunahme der Ladung neigen also die Hydroxyde immer weniger zu basischem Zerfall; schließlich wird die Metall-Sauerstoffverbindung so fest, daß der Wasserstoff weniger fest gebunden wird, so daß saure Dissoziation, Bildung von H˙ auftritt. Diese wird dadurch noch verstärkt, daß durch elektrostatische Abstoßung der Wasserstoff von dem immer dichter geladenen positiven Kern immer stärker abgedrängt wird, und immer mehr Neigung des H

zum Auftreten als freies Ion H˙, zur Säurebildung auftritt. So ist NaOH eine starke Base, $Mg(OH)_2$ schon schwächer, $Al(OH)_3$ eine kaum dissoziierte Verbindung; dann beginnt mit PO_4H_3 die deutliche Säurebildung, die bei SO_4H_2 sehr stark ist (vgl. die Ladungsschemata unten).

Bei den Schwermetallen mit ihrem sehr kleinen Atomvolum tritt die Säurebildung stärker auf; aber gleichzeitig mit Neigung zu Komplexbildung: Gold bildet eine Säure mit dem Anion [OAuO]' und das komplexe Anion $[AuCl_4]'$.

Alle die erwähnten und zahlreichen anderen Fälle lassen sich so erklären, und das chemische Verhalten der Stoffe im voraus berechnen.



§ 39a. Auf diesem Wege weiter führt nun die bereits erwähnte Änderung und Erweiterung der Lehre von den Anziehungskräften der Elektronen, die wir vor allem *K. Fajans* verdanken, nämlich die Deformation der Elektronenhüllen. *Kossel* hatte mit starren Systemen gerechnet, *Fajans* geht davon aus, daß die Hüllen sich bei der Wirkung der starken elektrischen Kräfte nicht starr halten können, sondern verzerrt werden. Wenn also ein Kation mit kleinem Kern und starker Ladung (Schwermetall) auf ein Anion wirkt, so kann es das bindende Elektron eben durch diese Verzerrung der Elektronenhülle viel näher an sich heranziehen, als es bei starren Hüllen möglich wäre. Je nach der spezifischen Deformierbarkeit des Anions und der deformierenden Wirkung des Kations können sich dabei ganz verschiedene Aus-

wirkungen in der Natur der entstehenden neuen Stoffe zeigen, die sich in Farbe, Flüchtigkeit, Löslichkeit usw. dokumentieren.

Hier kann nur auf ganz wenige Dinge hingedeutet werden. Die Kationen sind kaum deformierbar, sie wirken fast nur deformierend. Die Wirkung hängt ab erstens von der Ladung und dem Atomvolum, zweitens wirken Elemente mit geschlossener (Edelgas-)Schale schwächer als andere. Aus allen Gründen wirken Schwermetalle am stärksten. Damit hängt wieder das so überaus interessante Problem der Farbe dadurch zusammen, daß man die zur Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums notwendige „Lockerung“ der Elektronen eben auf die Deformierbarkeit bezieht. So sind die Halogenionen an sich farblos, können aber unter dem Einfluß von Schwermetallkationen farbig werden, die leichter deformierbaren Jodide eher als die Chloride; ähnlich Oxyde und Sulfide. CuF_2 ist farblos, $CuCl_2$ gelb, $CuBr_2$ schwarz; bei CuJ_2 ist die Deformation so stark, daß es zerfällt: ein Elektron geht zum Kation und macht aus Cu^{++} Cu^{+}, und ein Jod wird frei. Die blaue Farbe der Cuprisalze in Lösung beruht auf der Deformation der Elektronenhülle des Wassers resp. Ammoniaks. Je kleiner das Atomvolumen und je größer die Ladung, desto stärker die farbvertiefende Wirkung; damit hängt wieder die häufig intensive Färbung von Komplexverbindungen zusammen. Weiter sei angedeutet, daß — deutlich erkennbar nur bei schwerlöslichen Salzen — das Maß der Löslichkeit mit der Deformation zusammenhängt. Je stärker das Anion deformierbar ist — z. B. Schwefel — je stärker das Kation deformierend wirkt (Schwermetalle), desto geringer die Löslichkeit.

Auch die so wichtige elektrolytische Dissoziation bei Säuren und Basen hängt mit diesem Problem zusammen: je stärker die Deformation des Anions ist, um so fester der Zusammenhang mit dem Kation, um so geringer also der Dissoziationsgrad.

Neben diesen Andeutungen über die Bedeutung der *Fajans*schen Ableitungen für die Eigenschaften der Stoffe sei aber noch auch ihre Wichtigkeit für eine grundlegende Frage angedeutet. Wenn nämlich die Deformation sehr er-

heblich wird, so kann sie den einen Kern ganz in die Nähe des anderen herüberziehen, und dies kann schließlich zur Aufhebung der in Ionenform eingetretenen heteropolaren Bindung führen, und unter Fixierung einer neuen stabilen Elektronenhülle zur eigentlich „molekularen“, d. h. homoiopolaren Bindung überleiten, bei der einige der Elektronen um beide Kerne gemeinsam rotieren. Diese bisher scheinbar ganz getrennten Bindungsarten der Atome treten dadurch in ein nur quantitativ abgestuftes Verhältnis.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen.

§ 40. Nach diesen mehr das Wesen der Erscheinungen andeutenden Erörterungen wollen wir nun ganz schlicht und formal die Hauptreaktionen angeben, wie sie sich äußerlich betrachtet darstellen. Im wesentlichen können wir folgende Reaktionen als die „typischen“ hinstellen, d. h. als diejenigen, nach deren Schema mehr oder weniger alle verlaufen:

1. Die **Substitution:** Der Ersatz von Atomen oder Atomgruppen durch andere von gleicher Wertigkeit. So kann z. B. das einwertige Chlor durch das einwertige Brom oder aber das einwertige Radikal[1]) OH (Hydroxyl) ersetzt werden; der zweiwertige Sauerstoff durch zweiwertigen Schwefel usw. Namentlich die Metalle können sich so in ihren Salzen vertreten, z. B. Kalium und Natrium. Kupfer und Zink usw. So scheidet z. B. Eisen aus Kupferlösungen das Kupfer ab und setzt sich an seine Stelle, $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.

2. **Oxydation** nannte man ursprünglich nur die Zuführung von Sauerstoff oder die Entziehung von

[1]) Unter Radikal versteht man einen Atomkomplex, dessen einzelne Valenzen nicht aneinander gesättigt sind, sondern bei dem eine oder mehrere Valenzen noch frei sind. So ist in dem einwertigen Radikal — OH noch die eine Valenz des Sauerstoffes frei; in dem Radikal $= SO_4$, das zweiwertig ist, die beiden Valenzen, die sonst in der Schwefelsäure H_2SO_4 Wasserstoff binden usw. Freie Radikale sind meist nicht existenzfähig.

Wasserstoff: z. B. die Verbrennung von Schwefel zu Schwefeldioxyd, resp. die Umwandlung von H_2S in S:

$$2S + 2O_2 = 2SO_2;\ 2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

3. **Reduktion** ist im gleichen Sinne Entziehung von Sauerstoff oder Zuführung von Wasserstoff: z. B. die Verwandlung der Metalloxyde in Metalle durch Wasserstoff: $CuO + H_2 = Cu + H_2O$.

Diese wichtigen Begriffe haben aber im Laufe der Zeit gewisse Abwandlungen erfahren. Erstens bezeichnet man die Vorgänge, die auf der Entziehung von Wasserstoff beruhen, heute meist präziser als Dehydrierung, umgekehrt als Hydrierung, besonders in der Org. Ch. Anderseits hat der Begriff „Oxydation" schon frühzeitig eine erweiterte Bedeutung erhalten; man nennt im weiteren Sinne Oxydationen alle chemischen Reaktionen, bei denen die Wertigkeit des Elementes sich erhöht. Wie man z. B. durch wirkliche Sauerstoffzufuhr FeO (Eisenoxydul) zu Fe_2O_3 (Eisenoxyd) oxydiert, so kann man in übertragenem Sinne auch $FeCl_2$ (Eisenchlorür) zu $FeCl_3$ (Eisenchlorid) „oxydieren", ohne daß dabei Sauerstoff eine Rolle spielt. Auch bezeichnet man den diesem reziproken Prozeß als „Reduktion" in übertragenem Sinne. Ganz allgemein kann man „Oxydation" definieren als Abgabe von Elektronen, Vermehrung der positiven Aufladung, von S^{++} zu S^{+++}, von Fe^{++} zu Fe^{+++}, Reduktion also als Aufnahme von Elektronen, Verminderung der positiven Ladung.

4. **Die Salzbildung** aus Basen und Säuren war früher diejenige Reaktion, die dem Anfänger am schwersten klarzumachen war, da alle Definitionen des Begriffes „Base" und „Säure" ohne die Einführung des völlig eindeutigen und scharfen Ionenbegriffes durchaus unzulänglich waren. Da uns der Ionenbegriff nunmehr schon vertraut ist, so brauchten wir uns eigentlich mit Basen, Säuren und Salzen an dieser Stelle nicht mehr zu befassen. Es ist aber doch ganz zweckmäßig, sich als Vorbereitung für die strengeren Ableitungen rein formal mit diesen Begriffen im chemischen Sinne zu befassen. Am besten gehen wir zur Kennzeichnung der Begriffe Base und Säure von ihrem Vereinigungsprodukt, dem **Salz** aus:

Die **Salzbildung** kann geschehen 1. aus **Basen** und Säuren und 2. aus **Metallen** und Säuren.

Beispiele:

1. $\underset{\text{KOH}}{\text{Kalilauge}} + \underset{\text{HCl}}{\text{Salzsäure}} = \underset{\text{KCl}}{\text{Kaliumchlorid}} + \underset{H_2O}{\text{Wasser}}$

2. $\underset{\text{Zn}}{\text{Zink}} + \underset{H_2SO_4}{\text{Schwefelsäure}} = \underset{ZnSO_4}{\text{Zinksulfat}} + \underset{H_2}{\text{Wasserstoff}}$

Eine **Base** ist die Verbindung eines Metalls oder eines Radikals mit der Hydroxyl(-OH)-Gruppe und vermag mit einer Säure unter Abspaltung des Hydroxyls und unter Wasseraustritt ein Salz zu bilden.

Eine **Säure** ist die Verbindung eines Nichtmetalls oder eines Radikals **(Säurerest)**[1]) mit Wasserstoff und vermag mit einer Base unter Wasseraustritt ein Salz zu bilden.

Wenn also eine Base und eine Säure zusammentreten, dann muß ein **Salz und Wasser** entstehen. Das Charakteristische bei den Reaktionen der Basen und Säuren ist die Rolle des Wassers: Bei der Zerlegung wird Wasser aufgenommen; bei der Bildung der Salze aus Säure und Base wird Wasser frei.

Einige Beispiele mögen den Vorgang erläutern: NaCl ist zusammengesetzt aus dem Basenrest Na, der beim Eintritt von Wasser durch die Anlagerung von OH in die Base NaOH übergeht, und dem Säurerest Cl, der durch H in die Säure HCl übergeht: $NaCl + H\text{-}OH = NaOH + HCl$.

Dies ist der einfachste Fall. Etwas komplizierter ist folgender: Schwefelsaures Natrium, Na_2SO_4, besteht aus dem Basenrest Na_2, der nachher, um in die Base NaOH übergehen zu können, $2 \times OH$ braucht, und dem Säurerest SO_4, der ebenfalls, um in Schwefelsäure H_2SO_4 überzugehen, 2H braucht. Hier müssen also zwei Moleküle Wasser eintreten, um das Salz zu sprengen: $Na_2SO_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2NaOH$.

Die beiden Bruchstücke des Salzes (Säurerest und Basenrest) müssen stets gleiche Valenz haben,

---

[1]) Fast stets enthält der Säurerest auch Sauerstoff. Nur die Halogenwasserstoffsäuren sind sauerstofffrei (HCl usw.); sowie Cyanwasserstoff HCN.

$$\begin{matrix} Na - - O \\ Na - - O \end{matrix} > SO_2$$

um sich sättigen zu können. In den Basen resp. Säuren sind eben diese Valenzen durch OH resp. H abgesättigt, die dann bei der Vereinigung sich als Wasser abscheiden.

$$\begin{matrix} Na - (OH) \\ Na - (OH) \end{matrix} + \begin{matrix} (H)\text{-}O \\ (H)\text{-}O \end{matrix} > SO_2 = \begin{matrix} Na - O \\ Na - O \end{matrix} > SO_2 + 2\,H_2O.$$

Wir sehen ferner, daß in den Salzen der Wasserstoff der Säuren durch den Basenrest (meist ein Metall) ersetzt ist (Substitution).

Die eigentlichen Reaktionsträger von Säuren und Basen sind die sog. „typischen" Wasserstoffatome resp. Hydroxyle, d. h. diejenigen, welche bei der Salzbildung zur Bildung von Wasser benutzt und in diesem abgeschieden werden. Je nach der Zahl dieser „typischen" Wasserstoffatome gibt es einbasische, zweibasische, mehrbasische Säuren, nach der Zahl der Hydroxyle einsäurige, zweisäurige, mehrsäurige Basen, z. B.:

NO_2OH einbasisch (Salpetersäure)

$SO_2 < {OH \atop OH}$ zweibasisch (Schwefelsäure)

NaOH einsäurig (Natriumhydroxyd)

$Ca < {OH \atop OH}$ zweisäurig (Calciumhydroxyd).

Bei der Salzbildung muß man unterscheiden zwischen **neutralen Salzen**, d. h. solchen, wo die völlige Verschmelzung von Base und Säure stattgefunden, und unvollkommenen Salzen, wo eine der beiden Parteien ihre Individualität nicht völlig aufgegeben hat. Solche Salze sind nur möglich, wenn die Säure zwei- oder mehrbasisch ist; dann reagiert nur das eine „typische Wasserstoffatom", das oder die anderen nicht. Diese unvollkommenen Salze enthalten noch ein oder mehrere typische Wasserstoffatome, haben also noch sauren Charakter, sie heißen also saure Salze. Einige Beispiele werden dies schnell verständlich machen:

$$SO_2 < {OH \atop OH} + NaOH = SO_2 < {ONa \atop OH} + H_2O$$

Schwefelsäure + 1 Natriumhydroxyd = saures schwefels. Natron.

Das eine typische Säurewasserstoffatom besteht noch, also ist die Salzbildung unvollkommen.

$$SO_2 < {OH \atop OH} + {NaOH \atop NaOH} = SO_2 < {ONa \atop ONa} + 2H_2O$$

Bei Anwendung von 2 Molekülen Natriumhydroxyd reagiert auch dieses zweite H-Atom; es resultiert ein neutrales Salz.

Die allgemeine Darstellungsweise von Säuren und Basen ist die **Zersetzung ihrer Salze,** aus denen man durch verschiedene Mittel je nachdem Säure oder Base freimachen kann.

Z. B. kann man die Säure oder Base durch Verdrängung freimachen, z. B. aus Carbonaten durch H_2SO_4.

Oder man setzt zu dem Salz eine Säure zu, die mit dem Basenrest eine unlösliche Verbindung bildet, dann wird die Säure frei:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Ähnlich kann man auch Basen darstellen, z. B.:

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} + \underset{\text{3 Natronlauge}}{3NaOH} = \underset{\text{3 Na-Chlorid}}{3NaCl} + \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{Fe(OH)_3}$$

Näheres s. im Spez. Teil.

Elektrolytische Dissoziation.

§ 41. Diese hier zunächst rein bildmäßig dargestellten Grundanschauungen werden streng abgeleitet durch die modernen Theorien; nämlich die namentlich von *Arrhenius* und *Wi. Ostwald* aufgebaute Theorie der **elektrolytischen Dissoziation** in verdünnten Lösungen, auf die wir auch bis jetzt schon öfter gestoßen sind, und die wir nun im Zusammenhang schildern wollen. Früher konnte man dabei nicht anders vorgehen, als indem man von den Eigenschaften der wässerigen Lösungen der Salze, Säuren, Basen in bezug auf Stromleitung usw. ausging und daraus den Begriff der Ionen ableitete. Heute können wir anders beginnen. Der Begriff des Ions, d. h. des elektrisch

aufgeladenen Atoms, des Kations mit positivem, des Anions mit negativem Elektronenüberschuß hat ja die ganze Atomchemie durchdrungen und ist uns aus den früheren Betrachtungen vertraut.

Was wir hier noch zu schildern haben, ist das Verhalten dieser Ionen in wässeriger Lösung, weil eben dies zum Verständnis einerseits der Natur der Basen, Säuren und Salze, andererseits der Umsetzungen chemischer Energie in elektrische Arbeit und umgekehrt (§ 59) nötig erscheint.

Nehmen wir eine heteropolare Substanz, in deren Kristallgitter nach § 47 bereits Kationen und Anionen vorhanden sind und bringen sie in Wasser. Dann löst sie sich auf, d. h. ihr Kristallgitter zerfällt, die Ionen werden frei. — Von allen Komplikationen sei zunächst abgesehen, nämlich, daß etwa sehr viel Wasser nötig ist (schwerlösliche Substanz), oder daß zwar gelöste, aber nicht zerfallende homoiopolare Komplexe vorhanden sind. Auf letztere, die „schwachen“ Elektrolyte, kommen wir noch zurück.

Wir lösen also ein einfaches heteropolares Salz, wie $NaCl$ in Wasser. Dann haben wir also auch in dieser Lösung kein Molekül, sondern nur die beiden Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl'. Das Wasser bindet sich an die Ionen, sie umgeben sich sämtlich mit einer Wasserhülle, sie sind „hydratisiert“, und zwar jedes Ion, ob Anion oder Kation. Dabei wird Energie abgegeben (Lösungswärme § 52).

Diese Wasserhülle und das sonstige freie Wasser verhindert nun auch die Ionen, trotz ihrer starken gegenseitigen Anziehung, sich nun etwa wieder zu vereinigen. Das Wasser hat eine sehr starke Bremskraft gegen elektrische Kräfte, es wirkt als Dielektrikum, und zwar hat es von allen Flüssigkeiten fast die höchste „Dielektrizitätskonstante“. So werden die Ionen immer wieder auseinandergedrängt.

Nur wenn ihre Reaktion miteinander zu einer homoiopolaren Verbindung führt, dann vereinigen sie sich auch in wässeriger Lösung (s. u.). Dies kann zu Komplexsalzen führen; der wichtigste Vorgang aber ist die Neutralisation

von Säuren und Basen zu Wasser. Wenn z. B. die 4 Ionen K˙, OH', H˙, Cl' zusammen in Wasser sind, so vereinigen sich H˙ und OH' zu undissoziiertem H_2O. Dies ist eine Reaktion von starker Affinität. Ihre Wärmetönung (13,74 Kal.) ist immer gleich, wenn, wie bei starken Elektrolyten, die Ionen fertig gebildet sind; sind wie bei schwachen Basen oder Säuren undissoziierte homoiopolare Komplexe vorhanden, so müssen diese erst aufgeladen werden, was je nachdem in Summa positive oder negative Ionisationswärme bedingt, da die Kationenbildung Energie verbraucht, die Anionenbildung solche liefert; jedenfalls ist dann die Neutralisationswärme verschieden von 13.74 Kal.

Wenn also die Ionen im Wasser verteilt sind, so ist die ganze Flüssigkeit mit elektrischen Ladungen durchsetzt; und damit tritt nun das Phänomen ein, das überhaupt zuerst die Aufmerksamkeit auf die Zusammenhänge der Salze usw. mit elektrischen Strömen gerichtet hat: die Lösungen solcher Stoffe leiten den Strom, sind **Elektrolyte**, Leiter II. Klasse, im Gegensatz zu den metallischen Leitern (bei denen keine Ionen, sondern freie negative Elektronen den Stromtransport und zwar ohne chemische Zersetzungen übernehmen).

Sobald also überhaupt die Möglichkeit einer Entstehung eines geschlossenen Stromkreises gegeben ist, treten Ströme ganz bestimmter Art in Elektrolyten auf. Es ist dafür, resp. für diese primitiven Betrachtungen, vollkommen gleichgültig, woher dieser Strom stammt, nämlich ob er infolge von Potentialdifferenzen an eingetauchten Elektroden in der Lösung selbst entsteht, oder ob er wo anders erzeugt und hindurchgeschickt wird (§ 59). In jedem Falle läuft durch den Elektrolyten ein Strom, sobald man zwei Elektroden mit Potentialdifferenzen in ihn eintaucht und diese metallisch verbindet. Dann bewegt sich ein Strom von negativen Elektronen im Elektrolyten von der Kathode zur Anode, und durch den metallischen Leiter zur Kathode zurück (§ 58). Es sind nicht dieselben Elektronen, die im Elektrolyten und im Metall-Leiter fließen, nur dieselbe Anzahl; sie werden unterwegs an den Elektroden ausgetauscht. Betrachten wir den Vorgang genauer für den

Fall der Durchleitung zugeführten Stromes: Die Elektronen strömen vom negativen Pol der Stromquelle zur Kathode, durch den Elektrolyten zur Anode und zum positiven Pol der Stromquelle. Als Elektrolyten nehmen wir HCl. Es trifft also an der Kathode ein Elektron auf ein H˙-Ion: es lagert sich an und bildet ein H-Atom H˙ + ⊖ = H, das natürlich sofort zu H_2 wird und gasförmig aus dem System verschwindet. Dadurch ist das Gleichgewicht gestört, ein Cl' ist herrenlos, wird von der Anode angezogen und gibt an das Metall sein ⊖ ab, das nun weiter wandert; es ist also ein anderes Elektron, als das vorher im Metall an die Kathode gekommene, aber zahlenmäßig sind die beiden äquivalent. Das Chlorion wird wieder zum Atom: Cl' = Cl + ⊖, zum Molekül, und scheidet sich ab. Es ist also durch den Strom eine chemische Veränderung, ein Stofftransport erfolgt. Wasserstoff ist zur Kathode, Chlor zur Anode befördert und abgeschieden worden: Zerlegung und Ausscheidung durch Transport elektrischer Energie, durch Wanderung der Ionen. Davon haben sowohl die Ionen an sich ihren Namen, wie auch die beiden Arten: Kationen wandern zur Kathode, Anionen zur Anode.

∷ Diese Reaktion braucht keine Gasabscheidung zu sein. Nimmt man z. B. eine Lösung von $AgNO_3$, so scheidet sich ein Silberatom als solches an der Kathode ab (Darstellung reiner Metalle durch Elektrolyse). Nimmt man aber z. B. $FeCl_2$, so müssen an der Kathode zwei Elektronen reagieren, um ein Fe-Atom zu bilden, und dementsprechend wandern zwei Cl' zur Anode, bei $FeCl_3$ reagieren drei Elektronen auf 1 Fe usw.

§ 42. Wir kommen also zur quantitativen Beziehung zwischen der Anzahl von reagierenden Elektronen und der Masse der reagierenden Ionen. Sie hängt also zunächst einmal von der Zahl der Ladungen ab. Außerdem aber wissen wir bereits, daß ferner noch das Atomgewicht des Ions eingeht, daß z. B. Eisen immer mit 56 eintritt, ob es nun auf diese Zahl zwei oder drei Ladungen führt. Es macht also derselbe Strom aus $FeCl_2$ die Massen 56 Fe : 70 Cl frei, aus $FeCl_3$ die Massen

56 : 105. So kommen wir ohne weiteres aus unserer Kenntnis des Atombaus, der Aufladung der Atome, zum längst vorher empirisch ermittelten Faradayschen Gesetz: Die Massen der mit gleichen Elektrizitätsmengen reagierenden Ionen verhalten sich wie deren Äquivalentgewichte, also z. B. wie Cl, $\frac{SO_4}{2}$, H, Ag, $\frac{Fe^{II}}{2}$, $\frac{Fe^{III}}{3}$ usw. Ein Äquivalention, also etwa H, trägt ein elektrisches Elementarquantum ($e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten); ein Gramm-Äquivalent also $N \cdot e = 2{,}89 \cdot 10^{14}$ e · s · E = 9649 elektromagnetische Einheiten = 96490 Coulombs (§ 164). Das „elektrochemische Äquivalent" $\mathfrak{F}$ (1 Faraday) ist für ein Grammäquivalent an Ionen = 96490 Coulombs[1]).

So gelangen wir deduktiv aus unserer jetzigen Kenntnis der Bedeutung der Ionen zu einer einfachen Deutung der elektrolytischen Dissoziation. In Wirklichkeit ging die Entwicklung umgekehrt. Erst untersuchte man die quantitativen Beziehungen zwischen Äquivalentgewicht und elektrischem Transport, dann schuf man den Begriff der für ein Ion konstanten Elektrizitätsmenge und so den des Elektrons (*Helmholtz*) Dann kam auf Grund des abweichenden osmotischen Verhaltens der Salze *Arrhenius* zu der Überzeugung, daß nicht erst der Strom die Sprengung der Salzmoleküle bewirke, sondern daß in genügend verdünnten Lösungen die Teilung schon aus freien Stücken sich vollzieht, daß in verdünnten Lösungen keine Salzmoleküle, sondern deren elektrisch geladene Bruchstücke, ihre Ionen, sich finden.

Debye erweiterte dies dahin, daß bei den Salzen schon im festen Zustand, also z. B. im KCl-Kristall die beiden Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' in bestimmter räumlicher Anordnung liegen, daß also die „Dissoziation" in wässeriger Lösung nichts anderes ist, als eine Trennung dieser bereits vorhandenen Ionen durch das starke Dielektrikum Wasser, das sich dann an die Ionen bindet (Hydratation der Ionen),

[1]) Dieser Wert ist experimentell so genau zu bestimmen, daß man daraus umgekehrt den sichersten Wert für N abgeleitet hat (§ 32).

und zwar als neutrales Molekül sowohl an die Anionen wie Kationen; und damit war das Bild in der Hauptsache vollendet.

Wir haben hier im einfachsten Abbild den Fall geschildert, daß das ruhende Gleichgewicht der hydratisierten Ionen durch Zufuhr freier Elektronen (durch einen von außen eingeleiteten Strom) gestört wird. Es gibt aber auch die Störung durch zunächst auftretende positive Ionen, wenn nämlich andere Metalle mit der Lösung in Berührung kommen. Diese geben Kationen ab und entladen dadurch Kationen der Lösung. So kommt zustande die Wasserzersetzung durch Alkalimetalle (die an den wenigen vorgebildeten Ionen des Wassers ansetzt; dann entstehen nach dem Massengesetz immer neue), die Zersetzung verdünnter Säuren durch Zink usw., und endlich die Verdrängungsreaktionen (Ausscheidung von Cu durch Fe usw.). Auch hier werden natürlich ebenfalls negative Elektronen bewegt, und wenn man für leitende Verbindung sorgt, entstehen Ströme. (Näh. § 59.)

Während also bei im Gleichgewicht befindlichen Elektrolyten die Ionen in regelloser Bewegung sich befinden, genau wie andere gelöste Moleküle, treten bei Störungen infolge des Auftretens elektrischer Ströme bestimmt gerichtete Bewegungen auf, die Ionen wandern.

Die Geschwindigkeit dieser Bewegung nach den Elektroden ist nicht erheblich, weil die Ionen fortwährend durch Zusammenstöße mit anderen abgelenkt werden. Sie ist abhängig von drei Faktoren; der Stärke des el. Feldes in Volt, von dem Widerstand der Lösung (Viskosität) und der speizfischen Beweglichkeit der einzelnen Ionenarten. Sie wird in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ für 1 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bei 18° angegeben. Von ihr hängt ceteris paribus die Leitfähigkeit ab (§ 43). Die Bedeutung der Viskosität des Lösungsmittels liegt in dem Reibungswiderstand, den die Wasserhüllen der Ionen an dem Lösungsmittel erfahren. Bei der Überwindung dieses Widerstandes entsteht Reibungswärme; daher steigt bei Stromdurchgang die Temperatur (Joulesche Wärme).

§ 43. **Die Leitfähigkeit.**[1]) Da der Stromdurchgang durch eine Flüssigkeit von der Konzentration der Ionen abhängt, so ist die elektr. Leitfähigkeit eine Funktion dieser Konzentration; umgekehrt kann man also diese Größe berechnen, wenn man die elektr. Leitfäh. mißt. Sind keine Ionen vorhanden, so entsteht eben gar kein Strom, die Flüssigkeit ist ein Nichtleiter. Sind sehr wenig Ionen vorhanden, wie bei ganz reinem Wasser, ist die Leitfähigkeit fast gleich Null.

Die Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Elektrolytlösung hängt also zunächst ab von der Konzentration der Lösung c (Anzahl der Gramm-Äquivalente pro cm^3). Um die Werte verschiedener Stoffe vergleichen zu können, hat *Kohlrausch* 1876 die molekulare (Äquivalent)-Leitfähigkeit Λ eingeführt, die alle Lösungen auf gleiche Molarkonz. (in Äquivalenten) bringt. (Ein Mol Substanz gelöst zwischen den Elektroden in 1 cm Abstand.)

Bei gleicher Konzentration hängt dann die Leitfähigkeit Λ noch ab von dem Gehalt an freien Ionen im Verhältnis zu den Gesamtmolekülen, dem Dissoziationsgrad α, es ist also $\Lambda = K \cdot \alpha$, wobei K einen Proportionalitätsfaktor darstellt (s. u.). Wird nun bei unendlicher Verdünnung die Dissoziation vollkommen, also $\alpha = 1$, so wird $\Lambda_\infty = K$, dem konstanten Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit. Es ist demnach $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{K\alpha}{K}$ oder $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, man kann also durch Ermittelung der molekularen Leitfähigkeit bei einer bestimmten Konzentration und bei sehr starker Verdünnung den Gehalt an freien Ionen bestimmen.

Der Proportionalitätsfaktor K hängt von verschiedenen Momenten ab, so von der Temperatur. Außerdem aber enthält er als Wichtigstes die spezifische Leitfähigkeit der ver-

---

[1]) Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des elektr. Widerstandes. Wenn also eine Substanz in der Längeneinheit (1 cm) und Querschnittseinheit (1 cm^2) den Widerstand 1 Ohm (s. Tab. § 164) leistet, ist ihre Leitfähigkeit auch = 1. Da die Stromintensität bei gleichem Widerstand nur von den elektromotorischen Kräften abhängig ist, so wird natürlich auch die Stromgeschwindigkeit in den Leitern davon abhängen, worauf ein für allemal hingewiesen sei.

schiedenen Elektrolyte, je nach ihrer chemischen Natur. Die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyte ist sehr verschieden, weil die Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Ionen, die ja ceteris paribus entscheidend für den Stromtransport ist, verschieden ist. Bei sonst völlig gleichen Bedingungen, gleicher Konzentration, gleichem Ionisationsgrad usw., bleibt also immer noch ein von der chemischen Natur der Lösung abhängiger Faktor, der die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bedingt und damit die Leitfähigkeit. Nennt man U die Beweglichkeit der positiven, V der negativen Ionen, so ist bei totaler Dissoziation Λ_∞ direkt proportional U + V; der Proportionalitätsfaktor ist einfach $\mathfrak{F}$, das elektrochemische Äquivalent (§ 42): $\Lambda_\infty = \mathfrak{F}(U + V)$. Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist also gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen. Bei weitem am schnellsten wandern die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen. Deshalb haben Säuren und Basen die größte molekulare Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit der anderen Ionen ist 3—10mal geringer: sie schwankt um 5×10^{-4} cm/sec (bei 1 Volt).

Diese einfachen Verhältnisse gelten aber exakt nur für unendliche Verdünnungen (in praxi z. T. auch für sehr starke Verdünnungen, s. u.); in konzentrierteren Lösungen treten verwickelte Verhältnisse auf, die aber gerade chemisch sehr interessant sind (§ 44). Die Dinge sind schwierig und noch nicht völlig geklärt, wir können nur kurz andeuten, worum es sich handelt.

Wenn bei wachsender Konz. die Ionen einander näher sind und sich häufiger begegnen, so kann dies dahin führen, daß die Kräfteverteilung einer Wiedervereinigung der Ionen zum wahrhaften undissozierten Molekül günstiger wird. Dann treten echte Gleichgewichte

$$\text{Moleküle} \rightleftarrows \text{Kation} + \text{Anion}$$

auf, die dem Massengesetz folgen und mit steigender Konz. nach links verschoben werden.

Dann hat der Koeffizient α einen wahrhaft chemischen Sinn: er drückt den wahren Dissoziationsgrad aus, und der Stromtransport ist wirklich eine Funktion der vorhandenen Ionen. Das ist weitgehend der Fall bei den „schwachen“

Elektrolyten; d. h. solchen, bei denen man praktisch durch Verdünnen überhaupt nicht zu Λ_∞ kommen kann, deren übliche Lösungen weitgehend nicht dissoziiert sind. Hierher gehören die Lösungen aller Stoffe, die ungelöst homoiopolare Struktur besitzen, also im festen Zustande Molekülgitter, im flüssigen die „Pseudostruktur“ zeigen (Salpetersäure, § 44). Hier ist ja die Aufladung nicht vorher gegeben, sondern eine wahre chemische Umwandlung mit wahren Gleichgewichten. Die Verschiebungen der Leitfähigkeit von der theoretischen unendlichen Verdünnung zu faktischen Werten sind hier einfach gedeutet: es sind im praktischen Versuch eben wirklich weniger Ionen vorhanden, aber alle vorhandenen beteiligen sich in normaler Weise am Stromtransport.

Schwieriger sind die Abweichungen viel kleineren Umfanges zu deuten, die bei starken Elektrolyten auftreten. Auch bei diesen verringert sich die Leitfähigkeit bei zunehmender Konz. Man glaubte also früher, daß auch hier effektive chemische Gleichgewichte vorliegen, etwa $KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$; aber das ist eigentlich von vornherein recht unwahrscheinlich, da ja schon der Kristall KCl nur Ionen enthält. Es scheint auch sicher, daß die Sache anders liegt. Die Ionen sind als solche vorhanden, aber ihre Wirkung für den Stromtransport ist vermindert. Es zeigt sich das z. B. daran, daß die osmotische Messung die richtige Teilchenzahl angibt, die elektrische aber eben trotzdem verminderte Leitfähigkeit. Mit anderen Worten, wir können hier nicht von einem verminderten Dissoziationsgrad α, sondern von einem verminderten Aktivitätsgrad der Ionen an sich sprechen. Hier herrschen keine chemischen Gleichgewichte nach dem Massengesetz, sondern rein elektrostatische, Auswirkungen der Anziehung und Abstoßung der näher gerückten geladenen Einzelkomplexe. Die starken Elektrolyte sind also tatsächlich total dissoziiert, aber ihre Beweglichkeit, damit ihre Leistung für den Stromtransport, ihre Aktivität ist in konz. Lösungen vermindert, und nur diese messen wir als „Dissoziationsgrad“ *(Bjerrum)*.

§ 44. Säuren und Basen, ihre „Stärke“. Diese Dinge leiten also von jedem Punkte zu der eigentlichen Elektrochemie über, die wir erst später besprechen wollen. Hier

bleibt uns noch die Aufgabe, die Bedeutung dieser Fragen für die chemische Betrachtung der Ionenreaktionen zu erörtern, denn der Großteil der Vorgänge in der Anorg. Chemie sind eben Ionenreaktionen. So beherrscht die Theorie der elektr. Diss. die Lehre von den Basen, Säuren und ihrem Umsetzungsprodukt, den Salzen.

Die „Säuren" bestehen aus einem negativen Anion $+ H^{\cdot}$, die „Basen" aus einem positiven Kation $+ OH'$; bei genügender Verdünnung sind diese Ionen frei vorhanden, nur an Wasser gebunden. So zerfällt z. B. HCl in die beiden Ionen $H^{\cdot}$ und Cl'; H_2SO_4 in die drei Ionen $2H^{\cdot}$ und SO_4''; KOH in die Ionen $K^{\cdot}$ und OH'. Das H^+ entfernt sich dann vom Rest des Anions, und bindet sich — durch Vermittlung des Sauerstoffes (§ 39) — an das Wasser, hydratisiert sich, wobei ein Kation $[H_3O]^{\cdot}$ entsteht, als das eigentliche Kation freier Säuren. Anderseits besteht die Salzbildung in der Hauptsache darin, daß sich die Hydroxylionen der Base mit den $H^{\cdot}$-Ionen der Säure zu größtenteils nicht dissoziiertem Wasser verbinden (vgl. § 41), nach der Gleichung

$$S'H^{\cdot} + Me^{\cdot}OH' = S'Me^{\cdot} + H_2O.$$

Daraus folgt aber weiter, daß nur solche Substanzen „Säuren" oder „Basen" sind, die eben wirklich aus Ionen bestehen. Das ist sehr wichtig, weil man früher (und auch jetzt noch bisweilen) Stoffe so benannt hat, die es nicht sind. Zwar ist die falsche Bezeichnung „Kohlensäure" für Kohlendioxyd CO_2 heute fast (leider nicht ganz) ausgemerzt, aber man spricht noch häufig von Ammoniak und Aminen als Basen. NH_3 ist aber keine Base, sondern ein neutrales Molekül, es wird erst im Wasser zur Base, indem sich das Kation $[NH_4]^{\cdot}$ ausbildet. Auch gasförmiges HCl bezeichnet man meist noch als „Salzsäure"; es ist aber wieder keine Säure, sondern ein neutrales Gasmolekül, das wieder erst durch Anlagerung von Wasser in Cl' und $[H_3O]^{\cdot}$ aufgeladen wird. Auch wasserfreie flüssige „Säuren" sind es nicht. HNO_3 ist nicht in Ionen zerfallen, sondern eine Strukturform $O_2 : N \cdot O \cdot H$. Erst durch Wasser lagert sie sich um in eine Komplexform $[NO_3]'[H_3O]^{\cdot}$, die nun eine echte Säure ist. *Hantzsch*

bezeichnet die nicht ionisierte Strukturform als „Pseudosäure" (vgl. § 92). Nur Säuren mit mehr als 2 O (Ausnahme HNO_3) sind auch im freien Zustande komplex gebunden, als wahre Säure anzusehen (z. B. $[SO_4]H_2$, *Hantzsch*).

Damit kommen wir endlich auch zu der chemisch so wichtigen Definition des Begriffes der „Stärke" von Säuren oder Basen. Wir können sie nach dem oben Gesagten streng definieren als Funktion derjenigen Anzahl aktiver Ionen, die ein Molekül Säure oder Base in derselben Menge Wasser abgibt. Dieser „Dissoziationsgrad" α folgt — zunächst in erster Annäherung — dem Massengesetz und ist sehr verschieden, ob es sich um „starke" oder „schwache" Säuren oder Basen handelt. Hier herrschen reelle Gleichgewichte vor zwischen dem nicht ionisierten Molekül und den Ionen, z. B. bei der in wasserfreiem Zustande als Pseudoform vorhandenen Salpetersäure und der ionisierten Komplexform:

$$O_2 : N \cdot O \cdot OH \rightleftarrows [NO_3]' H^{\cdot}$$

Diese Gleichgewichte können die verschiedensten Konstanten haben, so daß es unter den schwachen Säuren und Basen alle möglichen Grade gibt und sie ohne scharfe Trennung zu den starken überleiten. Aber in allen Fällen ist das Massengesetz anwendbar. Entscheidend für die „Stärke" ist die aktive Masse (§ 28), und diese ist — wie nochmals betont, in erster Annäherung — die Konzentration an Ionen. Deswegen wirken ceteris paribus die stark dissoziierten Säuren resp. Basen „stärker". So ist Salzsäure „stärker" als Essigsäure.

Die „Stärke" einer Base und Säure ist demnach bei gleicher Verdünnung abhängig von ihrem „Dissoziationsgrad", d. h. von ihrem Gehalt an freien H^+-Ionen bei Säuren, OH^--Ionen (Hydroxylionen) bei Basen, im Verhältnis zur undissoziierten Verbindung.

Dieses Verhältnis ist für jeden Elektrolyten ceteris paribus eine Konstante. Man schreibt also die Dissoziationskonstante einer Säure: $\frac{[S^-][H^+]}{[SH]} = k_a$, wobei S' das Säureanion, SH die undissoziierte Säure ist. Die Ionenkonzentrationen

drückt man in Gramm-Ionen pro Liter aus: $[H^+] = 10^{-1}$ ist also = 1 Gramm-Ion Wasserstoff auf 10 Liter, $[H^+] = 10^{-2}$ 1 g-Ion auf 100 Liter usw. Da HCl praktisch fast völlig dissoziiert ist, so entspricht $[H^+]$ oder h[1]) $= 10^{-2}$ fast genau einer Salzsäure von 1/100 Mol (oder „Normal") = 0,365 g HCl im Liter Wasser. Genau so schreibt man die Basendissoziationskonstante $\frac{[B^+]\,[OH^-]}{[BOH]} = k_b$.

Nachdem wir dies in erster Annäherung festgestellt haben, müssen wir aber daran erinnern, daß das Massengesetz streng nur für schwache Elektrolyte gilt, also auch für schwache Säuren und Basen. Bei den starken wird auch hier die Konzentration nicht mehr identisch mit der „aktiven Masse", und es treten Abweichungen vom Massengesetz auf. Hier ist für die Stärke entscheidend also nicht die Konz., sondern die wahre aktive Masse. Aber auch hier dürfen wir annehmen, daß starke Säuren und Basen, z. B. HCl total dissoziiert sind, und die Abweichungen elektrostatisch zu deuten sind.

Es ist hier noch einer wichtigen Erscheinung zu gedenken, die häufig das Bild der Stärke einer Säure vollständig verzerrt. So hält man die Kohlensäure H_2CO_3 auf den ersten Blick für eine sehr schwache Säure, ebenso das Ammoniumhydroxyd NH_4OH für eine sehr schwache Base, weil die Lösung nach ihrer Freisetzung aus den Salzen sehr wenige Ionen enthält. Das hat aber eine ganz andere Ursache. H_2CO_3 resp. NH_4OH sind ziemlich stark dissoziiert, soweit sie vorhanden sind; aber sie sind als chemische Stoffe sehr unbeständig, zerfallen in weitestem Ausmaße unter Wasserabgabe in CO_2, resp. NH_3. Macht man sie also aus ihren dissoziierten Salzen frei, so entsteht zwar zuerst das Kation $NH_4^{\cdot}$, resp. das Anion CO_3'', aber sie zerfallen sofort weiter. Deshalb erscheinen H_2CO_3, resp. NH_4OH als schwach dissoziiert.

Es ist also in dem Falle $H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O$ das Gleichgewicht ganz nach rechts verschoben, ebenso bei

---

[1]) Man schreibt diesen Wert jetzt gewöhnlich so, daß man als ph den negativen Logarithmus der Wasserstoffzahl benennt: ph = 2 entspricht also $h = 10^{-2}$ usw.

$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$. Hier herrscht also eine andere Art von Dissoziation vor, die auf der starken Affinität der Ionen des Wassers zueinander gegenüber der schwächeren Bindung von O, resp. H in den Komplexionen $[NH_4]^{\cdot}$, resp. $[CO_3]''$ beruht. Ähnlich, aber mit dem Schwerpunkt auf der anderen Seite, verläuft die hydrolytische Dissoziation mancher Salze durch Hereinziehung von Wasser. Bei vielen Salzen, besonders stark geladener mehrwertiger Schwermetallkationen mit ihrer starken Affinität zum Sauerstoff des Wassers, stellt sich in der Gleichung der Salzbildung

$$Ac'H^{\cdot} + B^{\cdot}OH' \rightleftarrows Ac'B^{\cdot} + H_2O$$

ein deutliches Gleichgewicht her, das zum Zerfall der Salze unter Ausscheidung z. B. unlöslicher Hydroxyde führen kann, oder auch bei z. B. kohlensaurem Ammon zur Abscheidung gasförmigen Ammoniaks usw. Durch solche Abscheidung unlöslicher oder Gasphasen kann ein vollkommener Zerfall eintreten, z. B. bei Wismutsalzen.

In anderen Fällen führt die Hydrolyse nur dazu, daß solche Salzlösungen alkalisch oder sauer reagieren. Z. B. ist in Lösungen von NH_4Cl ein Teil des OH des Wassers an $[NH_4]$ gebunden, zu schwach dissoziiertem $[NH_4OH]$, so daß umgekehrt HCl frei ist und die Lösung sauer reagiert.

Davon muß man also bei den Salzen ebenso absehen, wie beim Zerfall der Kohlensäure usw., wenn man den wahren Dissoziationsgrad finden will. Dieser ist nun normal der der starken Elektrolyte, wenn entweder Säure oder Base stark ist, also auch bei NH_4Cl, essigsaurem Na usw. Sind Säure und Base schwach, dissoziieren auch die Salze schwach.

§ 45. Neutrale Elektrolytlösungen sind also im Gleichgewicht und bleiben es bei Zusatz von Wasser oder anderen neutralen Elektrolytlösungen, solange alle Ionen im freien Zustande vorhanden sind. Wenn man also zu einer völlig dissoziierten Kaliumchloridlösung Natriumnitratlösung zufügt, ändert sich gar nichts; die vier Ionenarten $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl' und NO_3' bleiben unverändert in Lösung. Sobald aber bei diesen Mischungen Ionen zusammenkommen, welche die Neigung haben, zu undissoziierten Komplexen zusammenzutreten, wird das Gleich-

gewicht gestört, und es bildet sich ein neues Gleichgewicht aus zwischen den beteiligten Ionen und dem neutralen Komplex. Die anderen Ionen bleiben dabei aber ganz unbeteiligt.

Wenn ich also in eine Lösung, die Silberionen und Salpetersäureanionen, $Ag^{\cdot}$ und NO_3' enthält, $K^{\cdot}$ und Cl' bringe, so stellt sich zwischen Ag und Cl' eine Reaktion her, die zu undissoziiertem, unlöslichem AgCl führt. Da dieses also unlöslich ausfällt, so wird nach dem Massengesetz das Gleichgewicht immer wieder gestört, bis fast alle Ag- resp. Cl-Ionen völlig verschwunden sind. Es ist eben die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $Ag^{\cdot} + Cl' \leftrightarrows AgCl$ in der Richtung von links nach rechts sehr groß, während die Neigung des festen AgCl, wieder in Ionen zu zerfallen, praktisch = Null ist. Ist aber ein solcher Komplex nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich, so bleibt eben ein Teil der entsprechenden Ionen in Lösung; oder es bildet sich ein löslicher, aber nicht dissoziierter Komplex: in jedem Fall kann man stets einen deutlichen Gleichgewichtszustand finden, der in erster Annäherung dem Massengesetz entspricht.

Als Beispiel für das partielle Ausfallen sei die Fällung von Natriumsulfat mit Calciumchlorid genannt. Ein Teil der $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4''-Ionen vereinigt sich zu einem Niederschlag von Calciumsulfat, ein anderer bleibt in Lösung, so daß jedenfalls $Na^{\cdot}$ und Cl' überwiegen. Als Beispiel für die Bildung undissoziierter Komplexe in der Lösung sei die Bildung von Essigsäure aus ihrem gut dissoziierten $Na^{\cdot}$-Salz durch HCl genannt, da hierbei z. T. undissoziierte Essigsäure entsteht. Es können sich auch beim Zusammentreffen einfacherer Ionen komplexe Ionen (§ 38) bilden, z. B. die der Platinchlorwasserstoffsäure $[PtCl_6]''$. Auch dann treten natürlich stets Gleichgewichte auf.

Auch der andere als Beispiel für das Massengesetz (§ 28) erwähnte Fall der Austreibung von Kohlendioxyd aus den kohlensauren Salzen ist eine Ionenreaktion, bei der das Entweichen des undissoziierten CO_2 die Gleichgewichte immer wieder stört. Das Ion der Kohlensäure, CO_3'', hat die Eigenschaft, sobald es mit H-Ionen zusammentrifft, mit diesen, wie § 44 erwähnt, fast nur Kohlendioxyd und Wasser zu

liefern. Wenn man also zu einer Lösung von $Na^{\cdot}$ und CO_3'' die Ionen $H^{\cdot}$ und Cl' bringt, so reduziert sich die Formulierung der Reaktion wieder auf die beiden beteiligten Ionenarten, nämlich $CO_3'' + 2H^{\cdot} \leftrightarrows CO_2 + H_2O$, während $Na^{\cdot}$ und Cl' ganz außer Betracht stehen.

§ 46. Von den zahlreichen wichtigen Forderungen, die man aus dem Gesetz der elektrolytischen Dissoziation ziehen kann, sei hier nur noch auf einen einzigen Punkt hingewiesen, das ist nämlich die Frage nach der Bedeutung des **Wassers** bei diesen Vorgängen. Daß die elektrolytische Dissoziation von der Wassermenge oder mit anderen Worten von der Konzentration insofern abhängig ist, als sie nur in sehr verdünnten Lösungen dem Maximum zustrebt, ist bereits erwähnt. Es muß aber noch darauf hingewiesen werden, daß auch das Wasser selbst, also die Verbindung der beiden wichtigsten Ionen, des Wasserstoffs $H^{\cdot}$ und des Hydroxyls OH', nicht gänzlich undissoziiert ist. Es herrscht auch hier ein Gleichgewicht

$$\frac{[OH'][H^{\cdot}]}{[H_2O]} = k \text{ oder } [OH'][H^{\cdot}] = k \cdot [H_2O].$$

Da $[H_2O]$ konstant bleibt, so kann man das Gleichgewicht bequemer schreiben $[H^{\cdot}][OH']$ oder $h \cdot oh = k_w$.

Auch in reinstem Wasser finden sich sowohl freie Wasserstoff- als auch freie Hydroxylionen, und zwar, da eben das Wasser eine völlig neutrale Verbindung darstellt, in gleicher Menge. Bei reinem Wasser beträgt bei 18^0 $k_w = \text{rd } 10^{-14}$, die Konzentration der beiden Ionen also rund je 10^{-7} (1 Zehnmillionstel Gramm-Ion pro Liter[1]). Reines Wasser hat also den $p_h = 7$. Damit ist also weiterhin gesagt, daß auch jede neutrale Salzlösung außer den eigenen ihr zukommenden Ionen auch noch Wasserstoff- und Hydroxylionen in der angegebenen Konzentration enthält. Setzt man aber zu dem reinen Wasser eine gewisse Menge Säure oder Alkali, so wird die relative Menge der beiden Ionen in der wäßrigen Lösung so verschoben, daß bei Zusatz von Säure natürlich **mehr** Wasser-

[1]) Das entspricht 62 Milliarden $H^{\cdot}$-Ionen im mm^3. Von 555 Millionen Wassermolekülen ist immer eines dissoziiert (auf Grund der *Loschmidt*schen Zahl zu berechnen).

stoff-, bei Zusatz von Alkali mehr Hydroxylionen in dem Wasser vorhanden sind. Dabei gilt aber als Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz, daß stets auch immer die andere Ionenart vorhanden ist, und zwar in einer Menge, daß das Produkt aus h · oh immer dasselbe ist wie das Produkt der beiden Ionenarten in reinem Wasser, nämlich 10^{-14}, da ja h · oh konstant ist. Hat man also die Lösung einer Säure in Wasser und zwar mit einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-3}, so hat sie einen Gehalt an Hydroxylionen von 10^{-11} usw.

Wegen dieses Gehaltes an freien Ionen wirkt das Wasser sehr häufig veranlassend auf Reaktionen, die sonst sehr träge eintreten. Daß bisweilen winzige Mengen Wasser, z. B. die Feuchtigkeit der Luft, ausreichen, um Reaktionen zu veranlassen, kommt daher, daß sich durch die Reaktion selbst immer wieder neue Ionen bilden können.

Das Wasser hat aber noch eine weitere wichtige Rolle. Es bildet nämlich mit Ionen, besonders dem H-Ion, Komplexe, die mit der Dissoziation eng zusammenhängen, weil es häufig diese Affinität des Wassers zum H˙-Ion ist, die es aus seiner Bindung herausreißt, z. B. die Dissoziation von H_2S bewirkt (§ 37). Es sind aber in wässeriger Lösung alle Ionen „hydratisiert“, was zum Verständnis aller Reaktionen, insbesondere auch z. B. bei den Kolloiden sehr wichtig ist.

Feinere Struktur der Materie. Kinetische Theorie der Aggregatzustände, Atom- und Molekularwärme.

a) Atome und Moleküle.

§ 47. Alle chemischen Substanzen bestehen in letzter Linie aus Atomen, als der endgültigen chemischen Einheit, die durch willkürliche Mittel chemischer Umsetzung nicht mehr zu ändern oder zu zerlegen sind. Von dem bei den Radioelementen erfolgenden durch keinerlei Eingriffe zu beeinflussenden langsamen Atomzerfall sei hier abgesehen.

Auf die feinere Struktur dieser Grundelemente sind wir (§ 33) näher eingegangen. Wir haben gezeigt, daß

die Atome aus einem ruhenden Kern und bewegten Elektronen bestehen, und daß sie entweder im elektrischen Gleichgewicht als neutrale Atome oder mit einseitiger Ladung als Ionen bestehen können, die chemische Affinität ausüben.

In vielen Fällen finden wir Atome, resp. Ionen, in isoliertem Zustande, so in den Edelgasen, den Metallen und einfachen Salzen. In anderen Fällen schließen sie sich zu größeren Einheiten, den Molekülen, zusammen, die entweder gleichartige Atome enthalten, wie bei den Elementen, oder verschiedenartige, wie bei chemischen Verbindungen.

Der Begriff des Moleküles hat sich nun allmählich, und in letzter Zeit so tiefgreifend gewandelt, und zwar ist er ganz wesentlich eingeschränkt worden, daß wir darauf genauer eingehen müssen.

Der ursprüngliche Molekülbegriff stammt von *Avogadro*, der aus den Volumverhältnissen der von ihm untersuchten elementaren Gase (§ 10) den zwingenden Schluß zog, daß diese nicht aus freien Atomen, sondern aus übergeordneten Einheiten, den Molekülen, meist je 2 Atome enthaltend, bestehen müßten, und diesen Standpunkt erfolgreich gegenüber dem reinen Atomismus *Daltons* vertrat. Durch *Avogadro* wurde der Molekülbegriff überragend, und wurde es noch mehr, als die elektrochemische Auffassung von *Berzelius* vom Dualismus zweier einigermaßen selbständiger Atomgruppen aus der Theorie verschwand (§ 36).

Die ersten Breschen in die Alleinherrschaft des Moleküls legte ungefähr gleichzeitig die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, die zwar nicht freie Atome, aber geladene Atome, Ionen, als selbständige Grundlagen vieler Stoffe nachwies, und der Nachweis völlig freier Atome in allen Metalldämpfen, und etwas später in den Edelgasen.

Letzterer Befund war freilich für die Theorie der chemischen Verbindungen zunächst unwichtig, weil eben die Edelgase keinerlei Verbindungen geben, die freien Atome also eine unwandelbare Starre zeigen. Wichtiger waren die

freien Atome in Metalldämpfen, weil hier freie Atome chemisch reagieren können.

Am wichtigsten für die gesamte chemische Theorie und speziell den Molekülbegriff wurde die Ionenlehre.

Zunächst blieb diese auf wässerige Elektrolytlösungen beschränkt, und man konnte den Molekülbegriff allenfalls noch für ihre Theorie aufrecht erhalten, indem man die Ionen als eine Art Moleküle auffaßte, die an Stelle eines anderen materiellen Atomes Elektrizitätsmengen gebunden an das materielle Atom enthielten. Diese Auffassung mußte fallen, als man die ganze Valenzlehre auf die Bildung von Ionen zurückführte und die positive Ladung nicht als eine „Verbindung" des Atoms mit positiver Elektrizität, sondern als den Verlust negativer Elektronen erklärte (§ 37).

Damit war der Molekülbegriff auch aus dieser Verschanzung geschlagen, die Ionen sind keine Moleküle, sondern elektrisch aufgeladene Atome. Nun konnte man aber immer noch die Salze wenigstens in festem Zustande als Moleküle, wie [Na Cl] u. dgl. auffassen, und annehmen, daß bei der Dissoziation in Wasser erst eine chemische Trennung der Atome und dann deren Aufladung erfolgte.

Auch diese Auffassung ist durch die moderne Lehre der Kristallstruktur für die gewöhnlichen heteropolaren Verbindungen, wie Salze, Säuren etc. widerlegt. *Debye* gelang zuerst der Nachweis, daß z. B. im Kristall von Chlorkalium nicht Atome, sondern fertig aufgeladene Ionen die Gitterstruktur bilden.

Diese ganze Gitterstruktur beruht überhaupt auf elektrostatischer Grundlage: die Ionen ziehen sich durch entgegengesetzte Ladungen so lange an, bis in einer gewissen Entfernung nunmehr die Abstoßung der gleichnamig geladenen Kerne die Anziehung gerade kompensiert, eine Stabilität des Gitters erreicht ist. Dies ist roh betrachtet dann der Fall, wenn sich die Elektronenhüllen ungefähr berühren, resp. sich schon aneinanderdrängen. (Deformation. § 39a.) Bei der Bildung dieser Gitter werden durch Arbeitsleistung in der Richtung der *Coulomb*schen Kräfte Energiemengen frei, die wieder aufgewendet werden müssen, wenn das Gitter durch thermische

oder elektrolytische Dissoziation aufgehoben, der Stoff in Dampf verwandelt oder gelöst werden soll. Die Kräfte, die räumlichen Verhältnisse der Gitter, und die Gitterenergien lassen sich nach *Born* berechnen. Die Gitterenergie U_0 ist diejenige Wärme, die frei wird, wenn sich je N (*Loschmidt*sche Zahl) einwertige positive und negative Ionen im Gaszustand zu einem Mol vereinigen, und ist eine Funktion des Ionenabstandes d ($U_0 = 513 \cdot 10^{-8} \frac{1}{d}$ Kal.) für einfachste Fälle, z. B. für die Reaktion $Na^+ + Cl^- = NaCl_{fest} + 182$ Kal. (vgl. § 58).

Hier verschwindet also ebenfalls der Molekülbegriff vollkommen, der ganze Kristall bildet ein einziges „Riesenmolekül", da nirgend irgendwelche Abgrenzungen zu finden sind, und bis an die Grenzflächen nur ein Ionengitter besteht, in dem also jedes Na-Ion mit allen umgebenden Cl-Ionen und umgekehrt gebunden ist. Da der NaCl-Kristall würfelförmig geordnet ist, so ist jedes Na^+ von 6 Cl^- und jedes Cl^- von 6 Na^+ in regelmäßigen Abständen umgeben. An die Stelle der früher angenommenen inneren Energie der Moleküle tritt eben die Gitterenergie. Auch die einatomigen Elemente, wie C und die Metalle, sind in analogen Gittern angeordnet. So entfällt, soweit wir bis jetzt sehen können, der Molekülbegriff vollständig für alle heteropolaren Verbindungen, in denen Ionen noch getrennte Wirkungssphären haben, d. h. die Elektronen nur um einen Kern als Trabanten kreisen, und beschränken sich ausschließlich auf die homoiopolaren Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, und die diesen völlig analogen, nicht aus freien Atomen bestehenden Elemente, gerade jene, an denen *Avogadro* den Molekülbegriff entwickelt hat (z. B. O_2, N_2, Cl_2). Bei diesen ist, wie man bis jetzt die Sache auffaßt, die Polarität aufgehoben, das Valenzelektron des negativen Ions ist so stark zum positiven Kern herübergezogen, daß nunmehr die Elektronen gemeinsam um beide Kerne kreisen und eine wirkliche feste Verbindung, ein Molekül bilden. Näher sind wir in die Struktur der homoiopolaren Bindung noch nicht eingedrungen. Übergänge zwischen beiden Bindungsarten sind vorhan-

den in den Stoffen mit stark deformierten Elektronenbahnen, z. B. in den schwerlöslichen und in Lösung wenig dissoziierten Salzen, Säuren und Basen, sowie in den Komplexverbindungen. Homoiopolare Verbindungen bilden in festem Zustande ebenfalls Kristallgitter, es steht dann eben in den einzelnen Gitterpunkten kein Ion, sondern ein Molekül oder ein dem Molekül sehr ähnlicher Einzelkomplex (s. u.).

Einen Übergang bilden die Komplexsalze, bei denen an den Gitterpunkten abwechselnd ein dem Molekül vergleichbares komplexes Ion, an dem benachbarten das elementare Ion, je nachdem Anion oder Kation steht, z. B. K^+, K^+, $[SO_4]''$.

Wie dem auch sei, jedenfalls sind also auch die Moleküle im festen Zustande durch Gitterkräfte aneinander gebunden. Diese Gitterkräfte führen dann aber auch hier zu „chemischen Verbindungen" grundsätzlich der gleichen Art, wie zwischen „Atomen", d. h. Ionen. Wir haben also chemisch dokumentiert das Bild von „Molekularverbindungen" durch „Molekularvalenzen" (*Pringsheim*).

In der Tat spielen solche Bindungen zwischen den Molekülen heute auch in der Strukturlehre eine immer wachsende Rolle, besonders in der Org. Ch. Erstens führen sie dazu, daß nicht nur ein Molekül ein benachbartes derselben Art irgendwie bindet, sondern auch andersartige: wir kommen so zu den Verbindungen höherer Ordnung, den Komplex- und Molekularverbindungen, auch solchen, die nicht Komplexsalze, d. h. mit Ionengitter sind, sondern neutralen Verbindungen mit Molekülgittern. Endlich nähern wir uns einer Einordnung einiger Kolloide in das chemische System. Hier, z. B. bei Stärke, Cellulose, Proteïnen, sind „Grundkörper" durch so starke Molekularkräfte aneinander gebunden, daß Wasser die Komplexe nicht völlig zersprengen kann. In Lösung bleiben immer noch große Mengen von Einzelmolekülen vereinigt (disperse Phase § 53 a). Man sagt, die hypothetischen Grundkörper haben die Fähigkeit zur Assoziation, sie treten spontan zu Aggregaten oder Mizellen zusammen. Bei gewaltsamer Aufspaltung (Säure, Enzyme) treten strukturelle Änderungen an den Grundkörpern ein, es entstehen bekannte,

nicht mehr assoziierende Stoffe (Zucker, Aminosäuren), die nun vollkommen (molekulardispers) in Lösung gehen.

Die Entwicklung dieser Dinge hat nun aber weiter zur Folge, daß wir auch bei diesen „hochmolekularen“ Stoffen anfangen, den klassischen Molekülbegriff kritisch zu betrachten. Denn bei manchen solchen Stoffen scheint es, als ob die im Aggregat vereinigten wahren Grundkörper durch besonders feste Kräfte aneinandergebunden sind, und daß eine freie Darstellung dieser echten Grundkörper vielleicht deswegen nicht möglich ist, weil sie sich bei freier Darstellung — also ohne geeignetes Dispersionsmittel — sofort wieder zum Aggregat vereinigen. Dann wären also hier die letzten isolierbaren Einheiten, nicht die eigentlichen Moleküle, sondern größere Einheiten hätten an ihre Stelle zu treten. Die „Moleküle“ wären nur kristallographische Einheiten (Dynaden *Weißenbergs*), aber keine chemisch isolierbaren Grundeinheiten. Diese Dinge sind noch in vollem Fluß, wir können darauf nur hindeuten[1]).

Von diesen theoretischen Bedenken können wir aber bei der energetischen und kinetischen Untersuchung absehen; wir können in diesem Sinne das Gebilde, das sich aus mehreren Atomen in homoiopolarer Bindung zusammensetzt, als „Molekül“ in dem Sinne betrachten, daß in ihm die Atome durch vorläufig noch nicht exakt zu definierende Kräfte zusammengehalten werden, so daß sie sich um Gleichgewichtslagen bewegen, und zwar sind es schwingende Bewegungen.

Ebenso ist die unklare Begriffsbestimmung des Moleküls an sich unwesentlich für die kinetische Untersuchung der Beziehungen dieser letzten Einheiten untereinander. Es ist gleichgültig, ob es wirkliche „Moleküle“ oder ähnliche Einheiten, oder Jonen sind; jedenfalls bewegen sie sich innerhalb gewisser Freiheitsgrade gegeneinander, translatorisch fortbewegend oder um Gleichgewichtslagen schwingend; es bildet sich also ein weiteres System von Bewegungen aus, die nun zu den Bewegungen im Atom

---

[1]) s. die Vorträge auf der Naturforscherver. Düsseldorf 1926 (*Bergmann*, *Pringsheim*, *Staudinger*), abgedruckt im Ber. d. D. Chem. Ges.

(Elektronen) und den Bewegungen der Atome im Molekül — die bei freien Ionen eben ausfallen — hinzutreten.

Die Bewegungen der Moleküle und in den Molekülen sind abhängig vom Wärmeinhalt des Systems: die Wärmeenergie (innere Energie) ist die Molekularbewegung. Nur das Verhältnis von Energieinhalt zur Starrheit, d. h. den zusammenhaltenden Gitterenergien oder Kohäsionskräften (in Flüssigkeiten) ist verschieden und bedingt den Aggregatzustand der Stoffe bei bestimmten Temperaturen.

Es ergibt sich daraus ein ungemein kompliziertes Bild gegenseitiger Energiebeziehungen und verschiedener Bewegungen, das in der Hauptsache zu entwirren erst den jüngsten Forschungen gelungen ist, und zwar vereinigen sich in der Lösung dieser Probleme die Wärmelehre und die Elektrizitätslehre unter Zuhilfenahme der *Planck*schen „Quantentheorie" der Energieumsetzungen. Da diese schwierige Frage hier nicht näher behandelt werden kann, können auch von diesen wichtigen Forschungsergebnissen nur Andeutungen gegeben werden.

b) Struktur der Stoffe.

§ 47a. **Die Aggregatzustände.** Schon der einfachsten Prüfung bieten sich drei verschiedene „Formarten" der Materie dar, die sich durch den Grad der gegenseitigen Beweglichkeit der Moleküle unterscheiden (s. o.).

Festen und flüssigen Stoffen ist gemeinsam die Eigenschaft der Oberflächenbildung, die der Sitz spezifisch wirkender Kräfte ist (Oberflächenspannung, Adsorption usw.); Gase haben keine Oberfläche.

Im festen Zustand sind die letzten Einheiten, Atome oder Moleküle, in bestimmten Entfernungen voneinander durch Kohäsionskräfte festgelegt.

Wahre feste Körper im theoretischen Sinne sind also ausschließlich die Kristalle; alle wirklich (nicht bloß dem äußeren Anschein nach) amorphen Stoffe sind in Wahrheit nur „unterkühlte Schmelzen", mit anderen Worten sehr zähe

Flüssigkeiten, die ohne festen Übergang leichter fließbar werden, aber keinen „Schmelzpunkt“ haben (Gläser, Gallerten, s. a. § 51). Bei manchen Stoffen sind Kristalle eingelagert in amorphe Massen.

Im flüssigen Zustand sind durch größeren Energieinhalt des Stoffes im Verhältnis zur Starrheit (z. B. Zufuhr von Schmelzwärme) die Molekularbewegungen stärker als die Gitterenergien; es ist zwar noch die Entfernung der Moleküle voneinander konstant, aber sie sind nicht aneinander gebunden: ein Molekül kann aus der Wirkungssphäre des einen in die eines anderen übergehen. Bei Gasen sind weder die gegenseitigen Beziehungen zwischen einzelnen Molekülen konstant, noch die Entfernungen zwischen ihnen. Im Gegenteil fliehen die Moleküle der Gase voneinander, sie nehmen jeden dargebotenen Raum ein.

Flüssigkeiten und Gase haben also gemeinsam, daß sich ihre Teilchen in „idealer Unordnung“ bewegen (§ 10).

Diese Aggregatzustände oder Formarten gehen ohne Sprünge kontinuierlich ineinander über, so daß man etwa folgende Linie zeichnen kann: idealer fester Körper, Kristall, unterkühlte Schmelze (z. B. Glas, ähnlich auch kolloide Gele), weiche feste Körper, flüssige Kristalle, Flüssigkeit, verdichtetes Gas, gewöhnliches Gas, ideales Gas.

Die jeweilig existierende Form eines Stoffes hängt vom Energiegehalt, und dieser von seinen äußeren Bedingungen, vor allem Druck und Temperatur ab. So hat man als praktisch wichtige und im allgemeinen scharf präzisierte Punkte auf der oben genannten Linie den **Schmelzpunkt**, F., und den **Siedepunkt**, Kp. Während aber beim F. der Druck nur eine kleine Rolle spielt, fast allein ausschlaggebend die Temperatur ist, wird der Kp. weitgehend vom Druck beeinflußt. Es lassen sich also Gase sowohl durch Erniedrigung der Temperatur, wie Erhöhung des Druckes in Flüssigkeiten umwandeln, kondensieren. Es entspricht also der Kp. einer Flüssigkeit bei jedem äußeren Druck einer bestimmten Temperatur, der Kp. sinkt mit niedrigeren, steigt mit höheren Drucken.

Von dieser Regel macht man praktischen Gebrauch ebensowohl zur Verflüssigung von Gasen durch hohe Drucke (zu technischen Zwecken), wie auch zur Herabsetzung des Kp. bei empfindlichen Stoffen, die man im luftverdünnten Raum unzersetzt destillieren, d. h. in Dampf verwandeln und — gereinigt — wieder auffangen kann.

Aber dieser enge Zusammenhang von Druck und Temperatur beim Kp. hat eine natürliche Grenze. Diese erkannte man zuerst daran, daß man einige Gase trotz enormer Drucke bei den gewöhnlich erreichbaren Temperaturen nicht verflüssigen konnte. Man nannte sie deshalb früher „permanente" Gase. Später gelang auch deren Verflüssigung, aber nur mit besonderen Maßnahmen, nämlich Anwendung extrem tiefer Temperaturen. Es zeigte sich, daß es für jede Flüssigkeit einen Temperaturpunkt gibt, bei dem der thermische Druck unter allen Umständen größer wird, als der Zusammenhang der Teilchen, so daß die Flüssigkeit unter allen Umständen auch bei den stärksten Drucken in Gasform übergeht. Diese Temperatur nennt man die **kritische Temperatur.** Sie liegt für Kohlendioxyd z. B. bei 31°, d. h. nur bei Temperaturen unter 31° läßt sich dieses Gas durch Druck kondensieren, während es bei 31° auch dem stärksten Druck zum Trotz wieder vergast. Nun liegt diese kritische Temperatur bei Sauerstoff usw. ungemein tief, bei Wasserstoff z. B. bei ca. — 220°, bei Helium bei — 268°, so daß man sie nur bei diesen Temperaturen kondensieren kann. Daher die außerordentliche Schwierigkeit, He zu verflüssigen, die zu überwinden erst nach vielen Mühen *Kamerlingh Onnes* gelang.

Der Druck, den eine Flüssigkeit in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes erreicht, heißt der **kritische Druck.** In dieser Region verschwindet, wie erwähnt, der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas fast ganz, es findet eben ein kontinuierlicher Übergang von einer Formart in die andere statt.

Bei manchen Stoffen findet bei Atmosphärendruck ein *direkter* Übergang vom *festen* in den Gaszustand statt, ohne daß vorher ein Schmelzen eintritt; diesen Vorgang nennt

man Sublimieren. Der F. liegt dann höher als der Kp., kann aber gewöhnlich durch Erhöhung des Druckes so weit gesenkt werden, daß der Stoff normal schmilzt.

In ähnlicher Weise ist auch der F. kein absolut scharf definierter Übergangspunkt. Die Bewegungen der kleinsten Teilchen werden im festen Stoff bei zunehmender Temperatur immer stärker, nähern sich immer mehr zahlenmäßig den zusammenhaltenden Kräften, bis sie diese schließlich überwinden, der Körper schmilzt. Bei manchen Stoffen geschieht sogar dieser Übergang ganz allmählich, sie werden lange vor dem Schmelzen weich, wie z. B. die Metalle, Gläser. In anderen Fällen ist der F. leidlich scharf. Viele Verbindungen verlieren gleichzeitig mit dem Schmelzen auch ihren chemischen Zusammenhang: sie zersetzen sich beim Schmelzen.

§ 47b. Kinetik der Formarten. Will man nun diese verschiedenen Zustände mit genauer Darlegung der ihnen wirksamen Kräfte und Bewegungen, wie man es nennt kinetisch darstellen, so ergibt sich folgendes:

Bei festen Körpern können Bewegungen nur um eine feste Gleichgewichtslage stattfinden, z. B. in einem Kreise; ein Molekül kann um eine oder mehrere Achsen schwingen.

Bei Flüssigkeiten sind die Bewegungen nicht an diese feste Gleichgewichtslage gebunden, die Teilchen können sich voneinander trennen, werden dann aber wieder von anderen festgehalten, unter allen Umständen aber von der Oberfläche (s. o.); nur ein gewisser Anteil von Teilchen mit besonders großer Energie trennt sich ganz von der Flüssigkeit: das ist der Anteil, der in Gasform (Dampf) in den überstehenden Raum übergeht.

Bei Gasen endlich haben alle Teilchen eine nach allen Richtungen hin sich vollziehende geradlinige Fortbewegung, bis sie an ein äußeres Hindernis, eben die Begrenzungswand des ihnen dargebotenen Raumes auftreffen, oder bis sie mit einem anderen Gasmolekül zusammenprallen und dann ihren Weg in veränderter Richtung fortsetzen.

Die Teilchen bewegen sich also in Zickzacklinien und haben als Durchschnittswert ihrer Bewegungen eine mittlere Geschwindigkeit u. Dann ist die kinetische Energie jedes Einzelteilchens mit der Masse m im Mittel $= \frac{m}{2} u^2$.

§ 48. Die nähere Untersuchung dieser Bewegungen ist der Inhalt der **kinetischen Gastheorie**, welche die (§ 15) einfach als Tatsache mitgeteilten Gasgesetze ($pv = RT$) und noch viele andere Erscheinungen zu erklären imstande ist.

Wir behandeln hier zunächst nur die Verhältnisse bei den „idealen" Gasen (§ 21), bei denen andere Bewegungen als die gradlinig fortschreitenden nicht in Frage kommen (vgl. § 49).

Bei mehratomigen Gasen kommen noch Rotationsbewegungen der Moleküle hinzu, welche die Sache komplizieren (§ 50).

So ist der Druck p, den ein Gas auf seine Gefäßwand ausübt, klar ersichtlich gleich der Zahl der Stöße, die die anprallenden Gasteilchen austeilen. Diese Zahl wird wieder bei sonst gleichen Bedingungen abhängig sein von der Zahl der überhaupt im Raume vorhandenen Moleküle, und von deren kinetischer Energie. Es wird also bei gleicher Anzahl von Molekülen die Zahl der Stöße und damit der Druck um so größer sein, je kleiner das Volumen v, in das die Gasmasse zusammengedrückt ist: das ist nichts anderes als das *Boyle-Mariotte*sche Gesetz.

Wenn andererseits durch Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeit der Moleküle wächst, so wird dieselbe Zahl von Teilchen häufiger gegen die Wand anstoßen, also wiederum der Druck wachsen; wir finden also die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur bei gleichem Volumen (oder des Volumens bei gleichem Druck): das ist das *Gay-Lussac*sche Gesetz; und weiter, daß die absolute Temperatur T proportional mit und gradezu das Maß der mittleren[1]) kinetischen Energie der Moleküle, des „thermischen Druckes" ist.

[1]) Alle Zahlen der kinetischen Gastheorie sind statistisch auf Grund von Wahrscheinlichkeitsrechnungen erhaltene Mittelwerte für eine große Anzahl von Einzelteilchen. Die Zahlen

Da nun bei allen Gasen, unter gleichen Bedingungen, sowohl der Druck gleich ist, wie auch experimentell nachweisbar die mittlere kinetische Energie der einzelnen Moleküle, so muß auch die Anzahl der Moleküle gleich sein: so ergibt sich also auch das *Avogadro*sche Gesetz.

Die wichtigsten Beziehungen lassen sich z. B. folgendermaßen formulieren: Der Druck p einer Volumeinheit Gas (1 cm^3) hängt ab von der Masse m der einzelnen Moleküle, ihrer Anzahl n und ihrer mittleren Geschwindigkeit u, und zwar ist nach einer einfachen, aber hier zu weit führenden Ableitung $p = \frac{nmu^2}{3}$. (1)

Will man nun den Druck einer gegebenen Menge eines Gases, also eines Mols, M, finden, so ist $M = Nm$, wenn N die Anzahl der Einzelmoleküle eines Mols bezeichnet (§ 32). N ist aber $= nV$, Zahl der Moleküle in der Volumeinheit $\times$ dem Volumen eines Mols, es ist also $n = \frac{N}{V}$. In Formel (1) eingesetzt ist $p = \frac{Nmu^2}{3V} = \frac{Mu^2}{3V}$ oder die Gasgleichung für ein Mol Gas: $pV = \frac{Mu^2}{3}$. (2)

Da also die mittlere Geschwindigkeit u für jedes Gas bei gleicher Temperatur konstant ist, aber mit der Temperatur wächst[1], ergibt sich aus (2) bei gleicher Temperatur ohne weiteres $pv =$ konstant, also das *Boyle-Mariotte*sche Gesetz, und die Abhängigkeit von pv mit der Temperatur, das *Gay-Lussac*sche Gesetz, also die allgemeine Gasgleichung $pv = RT$.

Ferner läßt sich für den Fall, daß die Energie der Gasmasse M nur aus fortschreitender kinetischer Energie besteht, diese Gesamtenergie U finden. Diese kinetische Energie der Gasteilchen (halbe Masse $\times$ Quadrat der Geschwindigkeit)

---

dieser „statistischen Mechanik" haben also nicht die absolute Exaktheit der „klassischen" Thermodynamik. Jedoch werden erhebliche Abweichungen vom „Mittel" schon enorm unwahrscheinlich, so daß auch auf diesem Wege der 2. Hauptsatz als Erfahrungssatz in Kraft tritt (vgl. § 10).

[1]) u ist für H_2 bei 0° und 760 mm = 1838 m/sec, für N_2 = 492 m/sec.

ist $\frac{Mu^2}{2}$. Setzt man dies in (2) ein, so erhält man $\frac{Mu^2}{2}$ $= \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} RT$. Es ist also die gesamte innere Energie eines Mols eines Gases, wenn sie nur aus geradliniger Bewegung besteht: $U = \frac{3}{2} RT$. (3)

Sie ist also unabhängig von dem Volum und abhängig nur von der Temperatur. Die absolute Temperatur T wird also geradezu der Maßstab für die Gesamtenergie. Dies ist experimentell bestätigt: die Temperatur eines idealen Gases ändert sich nicht, wenn es sich gegen ein Vakuum ausdehnt (*Gay-Lussac*scher Überströmungsversuch).

Die Änderung von U nach T ist dann $\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$ (4) und dies ist die spez. Wärme für ein Mol bei konstantem Volum (s. u.). Um die spez. Wärme für ein einzelnes Atom zu finden, müssen wir durch die Zahl N dividieren: $\frac{3R}{2N}$. Die Größe $\frac{R}{N}$ nannte *Boltzmann* die Gaskonstante des Atoms (k), sie ist für ein Grad $= 3{,}28 \cdot 10^{-24}$ cal.

c) Energieinhalt und Wärme. Spezifische Wärme. Atom- und Molarwärme.

§ 49. Wir sehen also, daß sich der Energieinhalt der Materie aus drei verschiedenen Bewegungen zusammensetzt, dem Energieinhalt der einzelnen Atome, den Bewegungen in den Molekülen, und den Bewegungen der Moleküle selbst.

Der Energieinhalt der Atome ist von besonderer Art, da er auf Elektronenbewegungen beruht (§ 33). Dagegen ist die gesamte innere und äußere Bewegung der Moleküle nichts anderes als der Wärmeinhalt des Stoffes (§ 47). Es ist also diese Bewegungsenergie abhängig von der Wärmezufuhr, und drückt sich aus durch das Merkmal der Temperatur. Je nach der

Art, wie sich die zugeführte Wärmeenergie auf die verschiedenen Arten von Bewegungen verteilt, wird die Wärmemenge verschieden sein, die nötig ist, um eine Erhöhung der Temperatur um 1^0 C zu bewirken. Diese Größe ist aber, auf 1 g bezogen, die spezifische Wärme[1]), deren Messung also im engsten Zusammenhang mit der kinetischen Theorie der Moleküle steht. Beziehen wir die spezifische Wärme auf ein Mol, also das Molekulargewicht in g, so sprechen wir von Molarwärme; bezogen auf ein Grammatom, das Atomgewicht in g, von Atomwärme. Die spezifische Wärme, auf 1 g bezogen, schreibt man c, die Molarwärme, also die spez. Wärme multipliziert mit dem Molekulargewicht (M): $Mc = C$.

Der einfachste Fall ist dort gegeben, wo nur fortschreitende Bewegungen der ganzen Moleküle vorhanden sind. Dies ist der Fall bei einatomigen „idealen" Gasen (§ 21). Dagegen kommen bei zwei- und mehratomigen Gasen noch in Betracht: Rotationsbewegungen der Moleküle selbst um die Verbindungsachse beider Atome und Schwingungen der Atome gegeneinander, die namentlich bei höherzahligen Molekülen immer mehr hervortreten. Freilich können auch die Moleküle bei idealen Gasen noch rotierende Bewegungen haben, doch können wir davon absehen, da die Wärmetheorie von *Planck-Einstein* gezeigt hat, daß für diese ein merklicher Energieverbrauch nicht stattfinden kann. Wir rechnen also hier nur mit der geradlinig fortschreitenden Bewegung. Die Molarwärme solcher Gase bei konstantem Volum (C_v), wenn also keine äußere Arbeit geleistet, und die zugeführte Wärme nur zur Erhöhung der inneren Energie eines Mols Gas verbraucht wird, wenn $Q = U$ ist, ist gleich diesem Zuwachs an

[1]) Die Einheit der spez. Wärme ist die Wärmemenge, die 1 g Wasser von 14,5 auf 15,5 erwärmt; das ist aber die kleine Kalorie (cal.). Zum Verständnis der Gleichungen muß noch betont werden, daß die spez. Wärme angibt, wieviel Wärme in das System aufgenommen werden kann, bis die Temperatur sich um 1^0 C erhöht. Es ist also ein Maß der Wärmekapazität, wird um so größer, je geringer die Steigerung der Temperatur bei gleicher Wärmeaufnahme, ist also $= \frac{dQ}{dT}$. T muß also stets im Nenner der Gleichungen stehen.

innerer Energie mit der Erhöhung der Temperatur: $C_v = \frac{dU}{dT}$. Nach (4) ist aber $\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$, folglich ist $\mathbf{C_v = \frac{3}{2} R = 3}$ **cal** (§ 21).

Die spezifische Wärme eines Mols (Molarwärme) eines einatomigen Gases bei konstantem Volum ist = 3 cal. (Bei He und Ar experimentell bestätigt.) Diese Funktion ist unabhängig von der Temperatur.

§ 50. Anders ist die Sache, wenn sich das Gas beim Erwärmen ausdehnen kann, wenn also nicht das Volum, sondern der Druck konstant bleibt. Dann wird für die Überwindung des Atmosphärendrucks eine Arbeit geleistet, auf Kosten der zugeführten Wärme, die nicht als Temperaturerhöhung auftritt, die spez. Wärme wird also größer: $C_p > C_v$. Und zwar ist diese Arbeit gleich der Drucküberwindung (p) mal der Volumzunahme (bei gleicher Temperatur) $\frac{v}{T}$, also nach den Gasgesetzen für ein Mol $= \frac{pV}{T} = R = 2$ cal. R wird damit der allgemeine Ausdruck, giltig für jedes Gas, für die Ausdehnungsarbeit, die ein Mol Gas pro Grad leistet, gegen den Atmosphärendruck von 760 mm.

Die Molekularwärme jedes idealen Gases bei konstantem Druck ist um 2 cal. größer als die bei konstantem Volumen; $\mathbf{Cp - Cv = 2}$ **cal.**[1])

Ist also $C_v = 3$ cal., so ist $C_p = 5$ cal., und ihr Quotient $\frac{C_p}{C_v} (\varkappa) = \frac{5}{3} = 1{,}666$. Dieser Wert ist für einatomige Gase (Quecksilberdampf, Argon) experimentell für alle Temperaturen bestätigt.

---

[1]) Es sei als historisch wichtig bemerkt, daß aus der Gleichung $C_p - C_v = R$ (also der gemessenen Ausdehnung als Arbeit und der dafür zusätzlich verbrauchten Wärmemenge) die erste Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes durch *Rob. Mayer* erfolgt ist. Er berechnete $C_p - C_v$ in Kalorien, R in Literatmosphären, und fand so die fundamentale Zahl, freilich noch ungenau.

Der Wert $C_v = 3$ cal. war aber nur für den Fall abgeleitet, daß nur geradlinige Bewegungen der isolierten Atome stattfinden; sobald noch zunächst rotierende, bei höheratomigen Molekülen auch schwingende Bewegungen im Molekül dazutreten, wird Wärme zur Steigerung dieser inneren Energie verbraucht, also die Molwärme größer, und zwar um so größer, je mehr Atome im Molekül sich bewegen können. So ist C_v bei zweiatomigen Gasen größer, z. B. bei $H_2 = 4,84$, bei $Cl_2 = 5,90$, und auch C_p ist nicht mehr genau um R größer (bei H_2 6,87, bei Cl_2 8,19), noch weniger stimmen die Werte bei dreiatomigen, z. B. CO_2. Für diese Abweichungen, ebenso für die Abhängigkeit der Werte von der Temperatur, sind die Oscillationen der Atome verantwortlich. Bei Zunahme der Atome wird $\frac{C_p}{C_v}$ — C_v immer kleiner und strebt dem Werte 1 zu.

Während ferner bei einatomigen Gasen die spez. Wärme von der Temperatur unabhängig ist, nimmt sie bei allen anderen Gasen mit der Temperatur zu, bei mehr als dreiatomigen ziemlich schnell; umgekehrt wird der Wert bei sehr tiefer Temperatur, für H_2 bei 60^0 abs., $= \frac{3}{2}$ R, es hören also die rotierenden Bewegungen auf, was nur durch die Quantentheorie (s. u.) zu erklären ist. Ebenso sind dadurch die Abweichungen nach oben bei höherer Temperatur zu deuten.

Da ferner die Gasgesetze streng nur für „ideale Gase" gelten (§ 21), d. h. für sehr starke Verdünnungen, so gelten auch diese Ableitungen streng nur für so verdünnte Gase, daß die Anziehungskräfte der Moleküle untereinander vernachlässigt werden können. Ist das aber nicht mehr der Fall, so muß bei der Ausdehnung stärker verdichteter Gase eine Arbeit gegen diese Anziehungskräfte geleistet werden, die nicht als Temperatursteigerung erscheint, die spez. Wärme wird also größer. Die innere Energie ist also nicht mehr unabhängig vom Volumen, sondern steigt mit sinkendem Volumen.

Ferner rührt es von der Überwindung dieser Anziehungskraft her, daß ein gewöhnliches Gas im Gegensatz zum idealen Gas (§ 48) sich abkühlt, wenn es gegen ein Vakuum

sich ausdehnt (*Joule-Thomson*-Effekt, die Grundlage der Erzeugung künstlicher Kälte).

Die **Flüssigkeiten** unterscheiden sich nicht grundsätzlich von den Gasen, sie verhalten sich in bezug auf ihre Zustandsgleichung sehr ähnlich stark verdichteten Gasen. Die kinetische Energie der einzelnen Teilchen ist kleiner, sie können sich nicht aus der Flüssigkeit frei entfernen, wie dies bei Gasen der Fall ist; dies geschieht erst bei erneuter Energiezufuhr zur Verdampfung. Es sind also die molekularen Anziehungskräfte sehr viel größer, und damit auch die spezifische Wärme.

Der die Flüssigkeit zusammenhaltende Druck, der Kohäsionsdruck, zählt nach Tausenden von Atmosphären. Er wird unterstützt von dem äußeren Druck, z. B. dem Luftdruck, vermehrt um den Gasdruck der verdampften Flüssigkeit. Die Summe dieser Drucke hält die Flüssigkeit zusammen, ihnen gegenüber stehen die auch hier wirksamen Abstoßungskräfte, die kinetische Energie der Moleküle, der thermische Druck, der mit der Temperatur steigt. Solange die Summe der beiden zusammenhaltenden Drucke den inneren Druck übersteigt, hält die Flüssigkeit zusammen. Die einzelnen Teilchen der Flüssigkeit haben auch hier eine gradlinige, durch die gegenseitige Anziehung beschränkte und veränderte Fortbewegung; ein Teil drängt immer infolge des Druckes von innen, dem Dampfdruck, aus der Flüssigkeit hinaus in den umgebenden Raum, bis ein Gleichgewicht gegen den äußeren Druck hergestellt ist, bis also ebenso viele Teilchen aus der Flüssigkeit hinaus, wie durch den Druck in sie hinein gelangen. Dies hängt bei derselben Flüssigkeit (gleichem Kohäsionsdruck) nur von dem thermischen Druck von innen und dem äußeren Druck ab. Dampf und Flüssigkeit können nebeneinander also nur bestehen, solange der gesamte äußere Druck konstant ist. Nimmt z. B. der Luftdruck ab, so nimmt dementsprechend die Verdampfung und damit der äußere Gasdruck entsprechend zu. Wird der thermische Druck gleich dem äußeren Druck, so tritt der Siedepunkt ein, die Flüssigkeit geht in Gasform über. Bei einer für jede Flüssigkeit bestimmten, der kritischen Temperatur geht die Flüssigkeit jedenfalls in Gas über, trotz noch so

hohen Außendruckes; der Dampfdruck erreicht dabei den höchstmöglichen Wert, den kritischen Druck.

Auch für Lösungen gelten im allgemeinen die Gasgesetze, indem die gelösten Partikeln in der Flüssigkeit sich geradlinig bewegen, wie die Gasteilchen im abgeschlossenen Raum (§ 48). Sehr verdünnte Lösungen nähern sich den Gesetzen für ideale Gase; bei konzentrierten sind die Verhältnisse ebenso wie bei verdichteten Gasen komplizierter (§ 53).

§ 51. Sinkt die Temperatur, so nimmt die kinetische Energie der Flüssigkeit immer mehr ab; bei einem bestimmten Punkt, dem Schmelzpunkt, wird sie sprunghaft geringer (Schmelzwärme wird abgegeben), und gleichzeitig verliert die Flüssigkeit ihre freie Beweglichkeit, sie erstarrt zum **festen Körper.** Hier fallen also geradlinige Bewegungen völlig fort[1]); an ihre Stelle treten ausschließlich schwingende Pendelbewegungen der Teilchen um ihren Schwerpunkt als Ruhelage. Beim festen Körper mit einfacher Gitterstruktur (§ 47) gibt es sonst keine Bewegungen, die also die gesamte Energie ausmachen.

Die Amplituden sind gleich und eine Funktion von T, nur der Schwingungszustand ist ungeordnet; es ist also neben kinetischer auch potentielle Energie vorhanden, mit welcher das Atom in die Gleichgewichtslage zurückgezogen wird, und diese beiden Energiemengen sind im Durchschnitt aller Atome gleich groß. Die kinetische Energie der Teilchen in 1 Grammatom (C_v) ist genau wie bei den Gasen $= \frac{3}{2}$ RT, die gesamte Energie also = 3 RT, ihre Steigerung um 1 °C also 3 R = 6 cal.

Die spez. Wärme eines Grammatoms, die Atomwärme von Elementen ist konstant = ca. 6 cal. Dies ist die präzise Fassung des *Dulong-Petit*schen Gesetzes (§ 22).

---

[1]) Von der zur Ausdehnung fester Körper beim Erwärmen mehr verbrauchten Energiemenge sei hier abgesehen, da sie sehr klein ist. Im Gegensatz zu den Gasen ist also bei festen Stoffen Cp — Cv klein, unter 1. Die gesamte Volumänderung vom absol. Nullp. bis zum Schmelzpunkt beträgt bei allen einfach gebauten Körpern etwa 7,5 %.

Denn es haben danach z. B. 56 g Eisen und 207 g Blei (je 1 Grammatom) dieselbe Wärmemenge nötig, um 1^0 wärmer zu werden. Es ist also die spez. Wärme an sich (auf 1 g) beim Eisen viermal so groß, weil es im Gramm viermal so viel Atome enthält. Auf 1 g ist also die spez. Wärme umgekehrt proportional dem Atomgewicht; oder anders ausgedrückt, Atomgewicht mal spez. Wärme ist konstant.

Die Atomwärme ändert sich auch nicht, wenn die Atome Verbindungen eingehen, solange diese auch in festem Zustande sind. Die Molwärme läßt sich einfach durch Addition der Atomwärmen ermitteln *(Neumann)*.

Die Verhältnisse lägen also besonders einfach, wenn das Gesetz in einem weiten Geltungsbereich stimmen würde. Das ist aber nicht der Fall. Es stimmt im besten Fall nur annähernd, weil die potentielle Energie der Atome nicht absolut gleich der kinetischen sein muß. Es stimmt aber auch in dieser eingeschränkten Form nur für die Elemente mit mittlerem und hohem Atomgewicht und bei hoher Temperatur. Dagegen ist die Atomwärme der schwer schmelzbaren Elemente mit niedrigem Atomgewicht (C, B, Si) bei niederer Temperatur zu klein; bei sehr niederer Temperatur versagt das Gesetz vollkommen, die Atomwärme wird viel zu klein: so ist sie bei $T = 51^0$ (abs.) für Ag nur noch 2,8, für Diamant schon = Null. Außerdem steigt die Atomwärme aller festen Stoffe mit der Temperatur, ist also nicht konstant. Sie strebt mit verschiedener Geschwindigkeit dem theoretischen Wert 3 R zu, den sie aber häufig auch überschreitet.

Die Erklärung für diese erheblichen Abweichungen ist von *Einstein* und *Nernst* auf Grund der *Planck*schen Quantentheorie (§ 62) gegeben worden, worauf ich nicht näher eingehen kann. Nur so viel sei angedeutet, daß die Energie nicht stetig, sondern nur in bestimmten Quanten aufgenommen wird, und daß diese Aufnahme nur dann erfolgt, wenn die Frequenz der Strahlung (ν) zu der Frequenz der schwingenden Atome paßt. Deren Frequenz ν ist eine für jedes Element konstante Größe, z. B. für Silber pro Sec. $3{,}2 \cdot 10^{12}$, für Diamant aber achtmal so groß ($25 \cdot 10^{12}$). Diamant bekommt also erst bei viel höherer Temperatur ebenso viel passende Quanten, als Ag. Bei derselben Tempe-

ratur ist also die Energieaufnahme des Diamanten für 1°, eben C_v, kleiner. Mit sinkender Temperatur wird die Energieaufnahme bei allen Elementen immer kleiner, und gegen den absoluten Nullpunkt sinkt die spez. Wärme gegen Null herab. Bei sehr tiefer Temperatur nähert sich der feste Körper dem „idealen“ festen Körper, wie er in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes erreicht ist. In diesem Zustand sind alle Eigenschaften (Volumen, Wärmeinhalt) von der Temperatur unabhängig, die spez. Wärme C_v = Null (bei Diamant schon bei $< 50^0$ abs.). Im Übergangszustand (also noch sehr tiefer Temperatur, etwa 40^0 abs.) ist $C_v = \alpha T^3$, wobei α eine für die einzelnen Elemente verschiedene Konstante von der Größenordnung 10^{-5} ist (*Debye*). C_v liegt bei 40^0 abs. für regulär kristallisierende einfache Stoffe bei etwa 0,3 cal., für andere höher, z. B. rhombischer Schwefel bei 30^0 bei 1,14 cal. Auch bei allertiefsten Temperaturen geraten die Körper nicht in völlige Starre: Ein kleiner Rest von Schwingungsenergie wird nicht abgegeben und bleibt erhalten (Nullpunktsenergie). Umgekehrt wird bei Erhöhung der Temperaturen die Intensität der Schwingungen immer stärker, bis die Kohäsionskräfte überwunden sind und der Schmelzpunkt erreicht ist. Dieses ist also ebenfalls eine Funktion der Eigenschwingung von der Frequenz ν, so daß man ν aus ihm berechnen kann (*Lindemann*).

Diese Erörterungen gelten nur für echte feste Körper, die gittermäßig angeordnet sind (Kristalle). Die wahrhaft amorphen Stoffe sind in ihren kinetischen Verhältnissen Flüssigkeiten mit sehr hoher innerer Reibung. Wenn man ihnen Wärmeenergie zuführt, so zeigen sie keinen Schmelzpunkt, d. h. plötzliches Auseinanderfallen der Gitterbinduug unter sprunghafter Energieaufnahme, sondern sie werden allmählich ohne Sprung weich und schließlich flüssig, indem nur ihre Beweglichkeit anwächst. Der Typus ist das Glas.

Theorie der Lösungen. Osmotischer Druck.

§ 52. Wenn man einen festen Stoff in einer geeigneten Flüssigkeit verteilt. so löst er sich auf. Man erhält eine neue Flüssigkeit, die sich bisweilen schon äußer-

lich (Farbe) von dem reinen Lösungsmittel unterscheidet, bisweilen aber nicht, so daß die feste Substanz scheinbar verschwunden ist.

Es treten aber beim Auflösen und in Lösungen physikalisch-chemische Erscheinungen auf, die darauf hindeuten, daß hier Prozesse besonderer Art vor sich gehen. Eine Auflösung ist meist mit Wärmeerscheinungen verbunden. Wenn sich ein Stoff mit positiver Lösungswärme, d. h. unter Erwärmung auflöst, ist das ein Zeichen, daß hier auf Kosten irgendwelcher chemischen Energie Arbeit geleistet wird, Lösungsarbeit, die dazu aufgewendet wird, die Kohäsionskräfte im festen Zustand zu überwinden. Wenn die Lösung unter Abkühlung verläuft, also mit negativer Lösungswärme, so geht auch diese aufgenommene Wärmemenge in Arbeit über.

Man bezeichnet diese Kraft, welche feste Stoffe in Lösung treibt, als Lösungsdruck; sie ist völlig analog dem Gasdruck; ist der Stoff einmal gelöst, so wird dieser Druck zum osmotischen Druck (s. § 52a).

Bei der Auflösung von Salzen in Wasser tritt gleichzeitig die elektrolytische Dissociation ein. Da die Salze schon im Kristallgitter (§ 47) in Ionenform vorhanden sind, so vollzieht sich die Auflösung nur durch Eindrängung von Wasser zwischen die Gitterstrukturen, ohne eine chemische Änderung. Die Ionen binden sich durch ihre Elektronen an das elektrisch neutrale H_2O (die Anionen an H, die Kationen an OH, dadurch an das ganze Molekül): Hydratisierung der Ionen. Je intensiver eines der Ionen gegenüber dem anderen das H_2O anzulagern bestrebt ist, desto leichter löslich wird das Salz. Bei der Hydratation der freien Ionen wird in jedem Falle Arbeit geleistet, Wärme abgegeben; ob die Lösungswärme insgesamt positiv oder negativ ist, hängt davon ab, ob Lösungsenergie + Hydratisierungswärme größer oder kleiner ist als die Arbeit, die zur Sprengung des Gitters nötig ist, da sie die Differenz dieser beiden Größen darstellt. Jedenfalls wird beim Auflösen Arbeit geleistet, und demnach ist umgekehrt Aufwendung von Energie nötig, um einer Lösung den festen Stoff wieder zu entziehen, ihn von dem reinen Lösungsmittel zu trennen. Auch wenn man schon eine

Lösung hat, und dieser noch mehr Lösungsmittel zufügt, sie „verdünnt“, wird Arbeit geleistet und umgekehrt ist Arbeit nötig, um teilweise das reine Lösungsmittel aus der Lösung abzuziehen, sie zu konzentrieren (Konzentrationsarbeit). Es herrscht also eine anziehende Kraft zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel.

Man kann sich die Sache so vorstellen, als ob die festen Partikeln sozusagen ein Gefälle in das Lösungsmittel hinein haben, auf dem sie unter Arbeitsleistung hineingleiten, so daß es Arbeitsaufwand erfordert, sie gegen dieses Gefälle zurückzuführen [1]).

Es ist dies in der Tat der Fall, wie die nähere Untersuchung der Lösungen ergibt. Wenn wir eine Lösung irgendwelcher Art mit dem reinen Lösungsmittel ohne mechanische Durchmischung, also z. B. durch Überschichten zusammenbringen, so tritt eine langsame Ausgleichung in der Art ein, daß die gelösten Teilchen in das Lösungsmittel hineinwandern, bis der ganze Raum der Flüssigkeit gleichmäßig mit den Teilchen erfüllt ist. Wenn man an Stelle des reinen Lösungsmittels eine andere Lösung nimmt, geschieht genau dasselbe. Aus beiden Lösungen wandern die Teilchen in die andere Lösung hinein, als ob diese völlig leer wäre, und es stellt sich schließlich ein Gleichgewicht her, das von der Natur der Lösungsmittel und der gelösten Stoffe abhängig ist. Diesen Vorgang nennt man Diffusion.

Die Teilchen haben also den Trieb, sich ganz gleichmäßig in dem zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsraume auszubreiten; innerhalb derselben Lösung können demnach niemals Konzentrationsdifferenzen bestehen; sobald man solche setzt, z. B. durch Eintropfen von reinem Lösungsmittel, gleichen sie sich sofort durch Diffusion wieder aus.

§ 52a. **Osmotischer Druck.** Wenn man dem Bewegungstriebe ein mechanisches Hindernis setzt, wird er

[1]) Solche Konzentrationsvorgänge, bei denen Arbeit geleistet wird, spielen im Stoffwechsel der Lebewesen eine große Rolle, z. B. bei den Prozessen der Drüsensekretion, der Harnbildung usw. Sie sind mit einem ganz erheblichen Energieverbrauch verknüpft (s. in meinem Grundriß der Biochemie, V. Aufl., 1925).

wie überall in eine der Bewegungsgröße entsprechende Größe des Druckes umgewandelt. Die Teilchen in der Lösung, die von der Gefäßwand aufgehalten werden, üben also auf diese einen Druck aus, den man den osmotischen Druck nennt.

Diesen kann man besonders gut beobachten, wenn man die Diffusion nur einseitig verhindert, wenn man also Lösung und Lösungsmittel (Wasser) durch eine Membran trennt, die zwar für Wasser, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig ist (semipermeable Membran).

Es besteht dann auf beiden Seiten der Membran eine Konzentrationsdifferenz, also ein Ungleichgewicht, das — unter Arbeitsleistung — nach Ausgleich drängt.

Ebenso wie die Gasteilchen bestrebt sind, einen möglichst großen Raum einzunehmen, sich zu „verdünnen“, so sind es auch die Moleküle in der Lösung.

Es strebt also der gelöste Stoff zum Wasser, das Wasser zum Stoff. Der erste Weg ist mechanisch verschlossen, es bleibt also nur der andere Weg: das Wasser wird durch die Membran vom gelösten Stoff angesaugt; die dabei geleistete Arbeit ist in manchen Fällen sehr erheblich, so daß sie mehrere kg Druck auf die Flächeneinheit überwinden kann.

Diesen Druck kann man durch ein Steigrohr messen, das man in die Lösung eintaucht, indem man z. B. als Membran eine präparierte, zylindrische Tonzelle benutzt, die innen von der Lösung, außen von Wasser umgeben ist (Osmometer). Dann steigt die Lösung in dem Steigrohr so weit in die Höhe, bis der hydrostatische Druck der gehobenen Wassersäule dem osmotischen Druck gleich geworden ist. Die Vorstellung, daß Wasser geradezu gegen den osmotischen Druck der gelösten Teilchen durch die Membran einströmt, ist nicht leicht gedanklich zu fassen, trotzdem sie thermodynamisch (zum Ziele der Arbeitsleistung) selbstverständlich ist. Die kinetische Theorie (§ 48) liefert aber auch eine faßliche Deutung: Die gelösten Teilchen stoßen gegen die halbdurchlässige Wand, können aber nicht hindurch, prallen zurück und erteilen den Flüssigkeitsteilchen einen

Stoß (Impuls) nach innen, indem sie selbst wieder gegen die Wand zurückfliegen. Auf diese Weise bekommt das ganze Lösungsmittel einen Impuls von der Wand fort, drängt einerseits in das Steigrohr hinein (der einzigen Stelle, wo der Bewegungstrieb keinen starren Widerstand findet), saugt andererseits Wasser von außen her nach. Dieser Druck nach innen wirkt gleichzeitig wie eine Erhöhung des Kohäsionsdruckes (§ 50), folglich bewirkt Erhöhung des osmotischen Drucks ihm proportional Erniedrigung des Dampfdruckes (Erhöhung des Kp. und Erniedrigung des F., s. u.).

Bei größeren Teilchen (feinste Suspensionen, kolloide Lösungen) kann man die Bewegungen im Lösungsmittel direkt sehen, es ist die sogen. Brownsche Bewegung.

Auch pflanzliche und tierische Zellen sind von semipermeablen Membranen umgeben. Bringt man eine Zelle in destilliertes Wasser, so quillt sie auf, bringt man sie in konzentriertere Lösungen, so schrumpft sie durch Wasseraustritt. Solche Diffusions- und osmotische Vorgänge finden während des Lebens ständig an jeder Zelle statt und sind für den Austausch von Nährstoffen und Zellstoffen von größter Bedeutung (Näheres in meinem Grundriß der Biochemie). Von der speziellen Natur der gelösten Stoffe ist der osmotische Druck ganz unabhängig, es können verschiedene Lösungen von gleichem osmotischen Druck hergestellt werden (isotonische Lösungen), dann herrscht auf beiden Seiten der Membran Gleichgewicht. Dagegen ist der osmotische Druck abhängig von der Temperatur.

§ 53. Theorie der Lösungen. Diese Erscheinungen in Lösungen weisen auf eine innere Verwandtschaft mit den Vorgängen in Gasen deutlich hin: freie Bewegung der kleinsten Teile, ausgeübter Druck als Maß ihrer kinetischen Energie, Unabhängigkeit von der speziellen Natur, Abhängigkeit von der Temperatur.

In der Tat hat *van't Hoff* in seiner grundlegenden Theorie der Lösungen den Nachweis geführt, daß genügend verdünnte[1]) Lösungen in ihrer Natur den

[1]) Eine volle Theorie konzentrierter Lösungen existiert noch nicht.

idealen Gasen vergleichbar sind, daß die kinetische Gastheorie und die Formel $pv = RT$ auch für sie gilt. Wie also die Gasteilchen im freien Raum sich gradlinig fortbewegen, bewegen sich die gelösten Teilchen in dem ihnen zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsvolum v und üben dadurch den Druck p aus. Ihre mittlere kinetische Energie, der osmotische Druck, ist eine Funktion der Temperatur, eine reine Wärmebewegung. Bei gleichem v und T hängt p also nur von der Anzahl der in v gelösten Moleküle, d. h. der Konzentration der Lösung ab; es folgt also auch hier wie § 48 das *Avogadro*sche Gesetz, daß im gleichen Volum von Lösungen bei gleichem Druck dieselbe Anzahl von Molekülen gelöst sein muß.

Dadurch wird die Bestimmung des osmotischen Drucks geradezu ein Mittel, um das Molekulargewicht gelöster Stoffe zu finden.

Denn bei gleicher Substanzmenge (in g) in derselben Menge Lösungsmittel muß der osmotische Druck abhängen von der Molekulargröße (um so kleiner sein, je größer das Molekül), und in der Tat kann man aus der Messung des o. D. von Lösungen entweder direkt oder auf dem Umwege der vom o. D. abhängigen (§ 52) Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösungen (Kryoskopie), oder der Erhöhung des Siedepunktes (Ebullioskopie) das Mol.-Gew. der gelösten Stoffe berechnen.

Eine scheinbare Ausnahme führte zur Entdeckung eines weiteren Grundgesetzes. Man fand nämlich bald, daß bei Salzen die Sache durchaus nicht stimmt, wohl aber z. B. für Zucker. Bei Salzen ist nämlich der osm. D. viel größer, als er nach der Anzahl der Moleküle sein sollte. Gerade diese Tatsache nun führte *Arrhenius* zu seiner Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Salze in verdünnter wässeriger Lösung (§ 41). Es sind eben immer mehr Ionen in der wässerigen Lösung, als man bei Nichtelektrolyten (z. B. Zucker) Moleküle zählen würde. Anstatt n Moleküle KCl sind eben n Ionen $K^{\cdot}$ und n Ionen Cl' in der Lösung, und infolgedessen ist der o. D. doppelt so groß, als dem Mol.-G. des KCl entsprechen würde, bei Natriumsulfat, das aus 2 $Na^{\cdot}$ und 1 SO_4'' besteht, dreimal so groß usw.

§ 53a. **Kolloide Dispersionen.** Die soeben beschriebenen Lösungen enthalten die Moleküle (oder Ionen) bis zur letzten Möglichkeit fein zerteilt. Sie sind molekulardispers. Ihnen gegenüber stehen Suspensionen, d. h. Aufschwemmung relativ grober Teilchen in Flüssigkeiten, heterogene Systeme, die deutlich trübe sind und sich je nach der Feinheit der unlöslichen Teilchen mehr weniger schnell durch Sedimentierung entmischen. Zwischen diesen beiden Polen steht nun das gewaltige Gebiet der kolloiden Lösungen, sie unterscheiden sich von den Suspensionen dadurch, daß die Teilchen sehr viel kleiner sind, so klein, daß sie durch die Eigenbewegung, ihrer kinetischen Energie entsprechend (*Brown*sche Bewegung), und durch elektrische Kräfte immer wieder der Schwerkraft entgegen aufgewirbelt werden, so daß eine vollkommene Abscheidung sehr langsam oder gar nicht erfolgt. Diese Systeme erscheinen äußerlich als homogene Lösungen, nur durch feinere Beobachtungen (Diffusion, optische Messungen, Ultramikroskop, elektrische Entladung) kann man nachweisen, daß sie in Wirklichkeit heterogen sind; sie sind mikroheterogen. Ganz allgemein nennt man kolloide Systeme solche, in denen eine disperse Phase kleiner Teilchen an sich ungelöst in einem Dispersionsmittel verteilt ist. Kolloide Lösungen enthalten Teilchen unter 1 μ, unter 0,001 μ hören wieder die kolloiden Eigenschaften auf, die Lösungen gehen dann in die echten Lösungen über. Als Dispersionsmittel dienen nicht nur Flüssigkeiten (vor allem Wasser), sondern auch Gase, dann gibt es Nebel oder Staub, oder feste Körper, dann gibt es kolloidal erstarrte feste Lösungen (Eutektika). Aber für die Theorie und Praxis sind am wichtigsten die kolloiden Lösungen, die Sole. Solche entstehen häufig freiwillig (Ton, Metallsulfide, Stärke) oder durch starke elektrische Zerstäubung (kolloide Metalle), auch durch gewaltsame Feinvermahlung (Kolloidmühle).

Man unterscheidet bei den Solen zwei (nicht scharf zu trennende) Haupttypen. Der eine (z. B. Metallsole) ist das sog. Suspensoid oder lyophobe Kolloid. Die einzelnen Teilchen sind tatsächlich fest, Kristalle, ohne engere Be-

ziehung zum Dispersionsmittel. Diese Sole sind sehr instabil; Änderungen der elektrischen Ladung durch Elektrolyte bewirken Zusammenballen und irreversibles Ausflocken der Teilchen. Die Emulsoide oder lyophilen Kolloide zeigen enge Beziehungen zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase: es sind sozusagen zwei Flüssigkeiten ineinander geschachtelt, z. B. bei Eiweißlösungen eine Lösung von Eiweiß in Wasser als Dispersionsmittel, eine von Wasser in Eiweiß (hydratisiertem Eiweiß) als disperse Phase. Diese Sole sind stabil, sie können reversibel in den Zustand der Gallerte, des Gels, durch Wasserentziehung (Verdunstung, Aussalzung) gebracht werden und wieder zum Sol aufgelöst werden. Dies ist der Typus der organischen Kolloide; nach dem Leim (Kolla) hat die ganze Erscheinung ihren Namen (*Graham* 1862). Darauf kommen wir in der Org. Ch. zurück. Die große Bedeutung der Kolloide liegt in ihren elektrischen Ladungen und in der Ausbildung gewaltiger Oberflächen durch die feine Verteilung getrennter Partikeln; so sind sie die wichtigsten Werkzeuge der Katalyse und der Adsorption. Ihre größte Rolle spielen sie bei biologischen Prozessen (Proteine, Polysacharide usw.); darüber s. in meinem Grundriß der Biochemie, 5. Aufl. Jedoch sind sie auch in der Technik von sehr großer Bedeutung, besonders bei den Silikaten und beim Eisen.

Thermochemie.

§ 54. Wir haben schon § 36 darüber gesprochen, daß bei den allermeisten chemischen Reaktionen Wärmemengen umgesetzt werden, daß bei manchen Reaktionen Wärme gebunden wird, um chemische Energie zu bilden (endothermische Reaktionen), bei anderen Wärme frei wird auf Kosten chemischer Energie (exothermische Reaktionen). Nur in wenigen Fällen verlaufen spontan eintretende chemische Prozesse ohne jede Wärmeverschiebung. So gibt es z. B. einige Kombinationen galvanischer Elemente, bei denen fast ohne Wärmeumsatz auf Kosten chemischer Energie elektrische gebildet wird (§ 59). Von

diesen wenigen Fällen abgesehen, sind also alle chemischen Vorgänge von Wärmeerscheinungen begleitet, und so ist die Messung solcher Wärmeumsetzungen für die Lehre von den chemischen Vorgängen ebenso wie für die Praxis von großer Bedeutung.

Für die Messung der Wärmesummen einer chemischen Reaktion benutzt man im Prinzip stets dieselbe Methode. Man läßt nämlich den Vorgang in einem geschlossenen Gefäß vor sich gehen, das keine Volumveränderungen und damit keine äußere Arbeit zuläßt, und das von einer bekannten Menge Wasser von einer bekannten Temperatur umgeben ist. Dann läßt man den Vorgang sich abspielen und mißt die Temperaturveränderung des Wassers. Da die Menge des Wassers bekannt ist, so kann man aus seiner Temperaturveränderung berechnen, wie viel Calorien der Vorgang an das Wasser abgegeben oder aus dem Wasser aufgenommen hat (Calorimetrie).

Wenn man mit dieser Methode bei einem chemischen Vorgang unter Ausschaltung jeder anderen Energieumsetzung (äußere Arbeit, Elektrizität usw.) die Abgabe oder Aufnahme der Wärmeenergie mißt, so erhält man die reine Umsetzung der inneren Energie U, und zwar ist die Abnahme dieser Energie die sog. (positive) **Wärmetönung** bei konstantem Volum, also wie gesagt bei Ausschluß jeder äußeren Arbeit, wenn eben bei $A = \text{Null}$ die gesamte Energieabnahme in Wärme übergeht. Einen etwas anderen Wert aber gewinnt man, wenn der Vorgang Arbeit leistet oder verbraucht, im einfachsten Falle Volumarbeit pv: es ist dann die Wärmetönung bei konstantem Druck $W = U - pv$.

Die Werte sind also in ihrer Bedeutung verschieden: U ist der theoretisch wichtigere Wert, weil er eben das Maß der Verschiebung an innerer Energie darstellt, aber W ist der praktisch wichtigere, weil er den Wärmeverlauf einer Reaktion bei konstantem Druck, also z. B. an der Luft, darstellt, und die praktischen thermochemischen Angaben werden meist in W für ein Mol gegeben. Dagegen ist stets U gemeint, wenn man die Kalorienausbeute einer Reaktion angibt, also ganz generell: $A + B \rightleftarrows C + D + U$.

Ein prinzipielles Mißverständnis ist hier zu vermeiden. Wärmetönung ist nicht etwa ohne weiteres die bei einer Reaktion umgesetzte Wärme. Die bei konstantem Volum ist es nur, wenn A = Null, wenn also überhaupt keine Arbeit geleistet wird; aber auch der mehr konventionelle Begriff W ist es nicht: nur die bei einer an sich arbeitslos verlaufenden, also rein chemischen, Reaktien geleistete oder verbrauchte Volumarbeit geht in die Wärmetönung W ein, nicht aber etwa sonst durch die Reaktien geleistete, etwa elektrische oder osmotische Arbeit u. dgl. Was bei anderer Arbeit noch an Wärmeverschiebungen übrig bleibt, ist weder U noch W, sondern $Q = A - U$ (§ 5).

Ein Beispiel mag das erläutern. Wir zersetzen ein Grammatom (65,4 g) Zink mit Schwefelsäure bei 20^0 und 760 mm Druck. Wir finden dann $W = + 34200$ cal. Außerdem aber werden 2 g H_2 gebildet, die zur Überwindung des Atmosphärendruckes bei Vergrößerung des Volums eine Arbeit $pv = RT$ oder 1,985 T cal. (§ 50) leisten müssen, also bei 293^0 abs. 582 cal. Diese muß man also zu W addieren, um U zu erhalten ($W = U - pv$) und erhält als Gesamtverschiebung der inneren Energie bei dieser Reaktion $U = 34782$ cal. Wird bei der Reaktion, wie es auch häufig vorkommt, das Volum vermindert, z. B. wenn man Wasserstoff (2 Volume) + Sauerstoff (1 Volum) zu 2 Volumen Wasserdampf verbrennt, so wird pv dementsprechend negativ und W größer als U. Wenn man aber dieselbe Reaktion zwischen Zink und Schwefelsäure dazu ausnützt, um in einer galvanischen Batterie elektrischen Strom zu erzeugen, so nimmt A natürlich einen ganz anderen Wert an als pv, und etwa neben dieser elektrischen Arbeit entstehende Wärmemengen, die also dem irreversiblen Teil des Prozesses entsprechen, haben mit der Wärmetönung absolut nichts zu tun.

§ 55. Die Wärmeumsetzungen treten bei den verschiedenartigsten chemischen Reaktionen auf, auch bei solchen einfachster Natur. So geht z. B. die Auflösung eines Salzes oder eines anderen festen Stoffes in Wasser sehr häufig mit Wärmeerscheinungen positiver oder negativer Art einher, die man als Lösungswärme (§ 52) bezeichnet. Wenn also während der Reaktion die Aggre-

gatzustände der Teilnehmer wechseln, müssen diese Zahlen mit berücksichtigt werden. Ferner gibt es eine Neutralisationswärme, die auftritt, wenn man Säuren und Basen sich vereinigen läßt (§ 41). Einer der wichtigsten Fälle ist die sogenannte **Verbrennungswärme**, die für jede Kohlenstoffverbindung und darum auch für die tierischen Nährstoffe eine konstante Größe ist. Verbrennung ist im chemischen Sinne eine Vereinigung mit Sauerstoff; wir können also von einer Verbrennungswärme im weiteren Sinne bei allen Stoffen sprechen, die sich mit Sauerstoff vereinigen.

Der Vorgang ist z. B. beim Wasser folgendermaßen: Um das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu trennen, müssen wir die Affinität der Elemente überwinden und brauchen dazu eine gewisse Menge von Energie. Diese kann z. B. in Form von Wärme zugeführt werden. Diese Energiemenge läßt sich nun in Kalorien ausdrücken (pro Mol — 68 Kal.) und ist als chemische Energie in den neugebildeten Molekülen Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Hebt man nun die beiden entstandenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff in der Kälte in gemischtem Zustande auf, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wiedervereinigung der beiden eine unendlich kleine. Es geschieht scheinbar gar nichts, und die aufgehäufte Energie bleibt erhalten. Wenn wir aber z. B. durch einen Funken den Wasserstoff in Brand setzen, so vereinigt er sich mit außerordentlicher Schnelligkeit mit dem Sauerstoff und gibt die aufgehäufte chemische Energie wieder ab. Wenn wir diesen Vorgang so leiten, daß dabei gar keine äußere Arbeit (Volumänderung) entsteht, so ist die entstandene Wärmeenergie genau gleich der Energie, die wir vorher aufwenden mußten, um den Wasserstoff aus dem Wasser abzuscheiden (+ 68 Kal.). Damit ist also der Kreislauf geschlossen und die aufgespeicherte Energie wieder zurückgegeben.

Ein anderer Begriff ist die Bildungswärme einer organischen Substanz aus den Elementen. Sie wird gefunden, indem man die Verbrennungswärme der Substanz von der VW. der Elemente in entsprechenden Molen abzieht. Z. B. bei Azetylen:

C_2H_2	VW.	310
2C	VW.	188
H_2	VW.	68
		256
		— 54 Kal.

Azetylen hat also eine negative Bildungswärme, seine Enstehung aus den Elementen ist endothermisch.

§ 56. Das Berthelotsche Prinzip. Wie § 36 erwähnt, hat man lange Zeit geglaubt, daß die Wärmetönung eines chemischen Prozesses ein Maß für seine Affinität ist, daß stets diejenigen Prozesse auftreten, bei denen die positive Wärmetönung q das Maximum erreicht. Wir haben dort auch schon darauf hingewiesen, daß dieses *Berthelot*sche Prinzip nicht als ein Naturgesetz anzusehen ist, da nicht die Abnahme der Gesamtenergie als solche das Maß der Affinität darstellt, sondern vielmehr die bei einem Vorgang maximal zu leistende äußere Arbeit, also die Abnahme der freien Energie.

Da trotzdem das *Berthelot*sche Prinzip immer noch häufig in seiner Bedeutung überschätzt wird, so seien diese Zusammenhänge noch etwas näher erläutert. Das ist für den Biologen schon deswegen wichtig, weil die ganze Stoffwechsellehre vorläufig noch mit dem *Berthelot*schen Prinzip rechnet, was freilich, wie wir unten sehen werden, keinen wesentlichen Fehler einschließt.

Wäre das *Berthelot*sche Prinzip bei chemischen Reaktionen richtig, so müßte A, die maximale Arbeit = U, der Abnahme der Gesamtenergie, eben der Wärmetönung sein. Dann wäre also in der (§ 8) gegebenen Fassung des II. Hauptsatzes $A - U = T\frac{dA}{dT}$ der Faktor $\frac{dA}{dT}$ oder $\frac{dU}{dT}$ = Null. $\frac{dU}{dT}$ ist aber der Ausdruck der Änderung von U mit der Änderung von T; wird dieser Temperaturkoeffizient = Null, so müßte U, die Wärmetönung einer Reaktion bei jeder Temperatur dieselbe sein.

Dies ist aber nicht der Fall und damit das *Berthelot*sche Prinzip widerlegt. Die Wärmetönung der meisten Reak-

tionen ändert sich mit der Temperatur, wie sich experimentell zeigen läßt. Es ist aber auch theoretisch zu erwarten und zwar deswegen, weil die spez. Wärme der meisten Stoffe mit der Temperatur sich ändert. Wenn also die entstehenden Stoffe eine bei der Steigerung der Temperatur wachsende spez. Wärme haben, werden sie immer mehr von der Reaktionswärme für die Steigerung ihrer eigenen Temperatur zurückhalten, die abgegebene Wärme also sinken und umgekehrt. In der Tat ist nach *Kirchhoff* die Änderung der Wärmetönung eine Funktion der Differenzen der spez. Wärmen der Ausgangsstoffe und der entstehenden Stoffe. Wo aber die spez. Wärme von der Temperatur fast unabhängig ist, wie bei festen Körpern (§ 51), ist auch die Wärmetönung (fast) unabhängig von der Temperatur, und das *Berthelot*sche Prinzip gültig.

Weiter ist aber wichtig, daß bei sehr niedriger Temperatur ebenfalls das *Berthelot*sche Prinzip immer besser stimmt. Auch dies geht aus der oben angegebenen Formel hervor. Denn für $T = Null$ wird tatsächlich $A = U$: beim absoluten Nullpunkt wird das *Berthelot*sche Prinzip allgemein gültig. Daraus zieht der *Nernst*sche III. Wärmesatz (§ 57) die weitergehende Folgerung, daß auch schon in der Nähe des absoluten Nullpunktes bei festen Stoffen die Kurven der Wärmetönung und der maximalen Arbeit in Eins verschmelzen, weil bei sehr tiefen Temperaturen die spez. Wärme fast Null ist und sich innerhalb relativ großer Temperaturspannungen nicht ändert (idealer fester Körper, § 51). Dieses Theorem ist praktisch deswegen sehr wichtig, weil es die Möglichkeit gibt, durch Messung der spez. Wärme der reagierenden Körper bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes aus der Wärmetönung die maximale Arbeit, also die Affinität, bei irgendeiner Temperatur zu berechnen.

Damit wird wahrscheinlich, daß bei Temperaturen, die vom absoluten Nullpunkt noch nicht sehr weit entfernt sind, also bei allen niedrigen Temperaturen das *Berthelot*sche Prinzip mit ziemlicher Annäherung Geltung besitzt. Und so hat es denn bei allen praktisch vollständig verlaufenden Reaktionen, die sich bei Zimmertemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur abspielen, in der

Tat eine sehr große Wichtigkeit; bei hohen Temperaturen dagegen versagt es meist vollkommen.

Doch gibt es Ausnahmen. So verläuft die totale Oxydation von C zu CO_2 auch bei 1000° noch vollkommen nach dem *Berthelot*schen Prinzip: VW. = 94.5 Kal., maximale Arbeit berechnet = 94,4, auch bei 1300° noch 92,7.

Also auch bei relativ hoher Temperatur läßt sich die Energieumsetzung dieser Reaktion fast restlos in Arbeit überführen, d. h. sie verläuft praktisch vollständig. Bei anderen sehr wichtigen technischen Reaktionen, z. B. der Ammoniaksynthese, ist dies durchaus nicht der Fall: hier muß man die Temperaturen sehr sorgsam wählen, wenn man gute Ausbeuten erzielen will.

Der innere Sinn dieser Ablehnung des *Berthelot*schen Prinzips ist etwa folgender: wir können die bei chemischen Umsetzungen von der „Affinität" geleistete Arbeit nicht durch die nach außen sich erstreckende Änderung der Gesamtenergie, die Wärmetönung messen, weil stets ein wechselnder und von verschiedenen Bedingungen abhängiger Teil der Energie zu Änderungen der inneren kinetischen Energie der Atome oder Moleküle in Anspruch genommen wird, der direkt gar nicht meßbar ist. Nur wenn bei sehr tiefen Temperaturen die innere Energie gegen Null tendiert, wird die Abnahme der Gesamtenergie ein immer richtigeres Maß der Affinität, wie mehrfach gezeigt.

§ 57. **Bewegliches Gleichgewicht.** Aus der Grundformel des II. Hauptsatzes $A - U = T \frac{dA}{dT}$ folgt noch eine weitere sehr wichtige Regel. Die Differenz zwischen A und U, also zwischen Affinität und Wärmetönung ist bestimmt durch $\frac{dA}{dT}$; dieser Quotient ist der Temperaturkoeffizient der Arbeitsleistung des Systems; er drückt aus, wie sich A ändert, wenn sich T ändert. Wird nun die Arbeitsfähigkeit mit steigender Temperatur kleiner, so ist dieser Faktor negativ, dann wird A kleiner als U, $A - U = Q$ negativ ($= + q$): die Reaktion liefert also weniger Arbeit, als der Abnahme der Gesamtenergie entspricht, gibt also noch Wärme

ab, die Reaktion verläuft exotherm; im umgekehrten Fall, wenn $\frac{dA}{dT}$ positiv ist, d. h. die Arbeitsfähigkeit mit T wächst, wird A größer als U, damit Q positiv (= — q), die Reaktion verläuft endotherm. $T \frac{dA}{dT}$ wird nun positiv oder negativ um so größer, je größer T, je mehr die Temperatur steigt. Im ersten Fall würde A im Vergleich zu U mit steigender Temp. immer kleiner werden, weil der negative Faktor immer größer wird, im zweiten Fall immer größer, weil zu U immer mehr addiert wird. Da nun alle Reaktionen dahin streben, eine möglichst große Arbeit zu leisten, so ergibt diese Überlegung, daß beim Steigen der Temp. immer mehr die endothermen Reaktionen begünstigt werden, weil bei ihnen A immer (unter Aufnahme von Wärme) anwächst, während Erniedrigung der Temp. die exothermen Reaktionen begünstigt. Da ferner die Arbeitsleistung als Maß der Affinität entscheidend für den Gleichgewichtszustand ist (§ 29), so kann man diese Regel auch so ausdrücken, daß man sagt: bei zunehmender Temp. verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Seite des Wärme absorbierenden Vorganges, bei Abnahme der Temp. nach der Seite des Wärme abgebenden Vorganges („Prinzip des beweglichen Gleichgewichts": *van't Hoff*).

Die Formel für diesen Zusammenhang der Wärmetönung U und der Affinität, d. h. mit anderen Worten der aus dem Massengesetz folgenden Gleichgewichtskonstante K (§ 29) und den Einfluß der Temperatur T ist von *van't Hoff* abgeleitet worden; es ist bei konstantem Volum, also Ausschluß jeder Arbeit, die Gleichung der Reaktionsisochore *(Nernst)*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}.$$

Diese Gleichung läßt sich aus der Grundgleichung $A - U = T \frac{dA}{dT}$ ableiten auf Grund des Massengesetzes; aus derselben Ableitung haben wir schon § 29 vorweggenommen, daß im einfachsten Fall, wenn alle Konzentrationen = 1 sind, die maximale Arbeit A mit der Gleichgewichtskonstante K so zusammen-

hängt, daß $A = -RT \ln K$ ist. Die Gleichung der Isochore ist also nur eine Umformung derselben Gleichung.

Nun ist aber bei konstantem Volum (Ausschluß jeder Arbeit) die Wärmetönung $U = -Q$; man kann aber auch für konstanten Druck, wenn $-Q$ die Wärmeabgabe bei konstantem Druck (Reaktion an der Luft, § 54) darstellt, wie folgt schreiben:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Wenn wir uns nun daran erinnern, daß die Gleichgewichtskonstante K nach der angenommenen Schreibung um so kleiner wird, je vollständiger die Reaktion verläuft (§ 29), so besagt also die Formel folgendes: Bei negativem Q (Abgabe von Wärme, exotherme Reaktion) ist der Temp.-Koeff. von K positiv, K wird mit wachsendem T grösser, die Reaktion unvollkommen; wird Q positiv (endotherme Reaktion), wird $\frac{d \ln K}{dT}$ negativ; die Gleichgewichtskonstante K also mit steigender Temp. kleiner, die Reaktion vollkommener. Z. B. ist in der von links nach rechts betrachtet exothermen Reaktion $2 J \rightleftarrows J_2 + 38$ Kal. $K = \frac{[J][J]}{[J_2]}$. Mit steigender Temperatur vermindert sich J_2, K wird größer, mit sinkender wird K kleiner, da die Dissoziation geringer wird. Umgekehrt kann man die Wärmetönung U aus der Gleichgewichtsverschiebung mit der Temp. berechnen, da $U = RT^2 \cdot \frac{d \ln K}{dT}$.

Die beiden Hauptsätze ergeben also die Möglichkeit, die Abhängigkeit von U von der Temp. exakt zu berechnen. Für die maximale Arbeit ist das an sich nicht möglich. Nur für T = Null ist der Endpunkt der A-Kurven festgelegt; hier ist $A = U$. Sonst aber gibt es eine Menge A-Kurven, die an sich möglich wären, eine eindeutige Entscheidung ist so nicht zu treffen. Hier setzt der *Nernst*sche Dritte Wärmesatz ein. Da das *Berthelot*sche Prinzip $A = U$ für niedere Temp. vielfach Geltung hat, so nimmt er an, daß nach dem absol. Nullpunkt hin die wahre A-Kurve sich der U-Kurve erheblich nähert, resp. daß die ihr am nächsten kommende,

die sie bei T = Null asymptotisch berührt, die wahre A-Kurve ist; diese sondert er also aus allen möglichen Kurven aus. Praktisch gemessen sind die A- und U-Kurven bei festen Körpern schon bei sehr tiefen Temperaturen identisch, so daß man auf diesem Wege die Affinitäten messen kann, wie bereits erwähnt.

Die genauere Kenntnis dieser Zusammenhänge zwischen Umsatz chemischer Energien, Wärme und Arbeitsleistung ist praktisch und auch für den Biologen von größter Bedeutung.

Wenn wir bedenken, daß im tierischen Organismus dauernd Energieumsetzungen stattfinden, in denen die chemische Energie der zugeführten Nährstoffe in Arbeitsleistungen (Muskel-, Drüsenarbeit usw.) und in Wärme übergeführt wird, so gewinnt die calorische Auswertung der Nährstoffe, Fette, Kohlehydrate und Eiweißkörper eine eminente Wichtigkeit. So sind denn auch großartige Stoffwechselversuche durchgeführt worden, in denen der Caloriengehalt der gesamten zugeführten Nahrung einerseits, der gesamten Energieabgabe anderseits festgestellt wurde (in einem geschlossenen Raum, wo alle Wärmeausstrahlungen gemessen wurden, Respirationscalorimeter), und haben auch an diesem ungemein komplizierten Objekt die Gültigkeit des Satzes von der Erhaltung der Energie festgestellt[1]), sowie auch, daß bei den niedrigen im Körper in Betracht kommenden Temperaturen das *Berthelot*sche Prinzip in praktisch genügender Annäherung gilt.

§ 58. Die Wärmetönung bei chemischen Reaktionen pflegt man auch direkt im Anschluß an die Formelbeschreibung zu versinnbildlichen.

Schreibt man z. B. $Pb + 2J = PbJ_2 + 39800$ cal. so heißt das: ein Mol Blei + 2 Mole Jod (207 resp. 254 g) vereinigen sich zu 461 g (1 Mol) Bleijodid unter Abgabe von 39,8 k-Kalorien, oder als Gegenstück:

$$CS_2 = C + 2S + 190000 \text{ cal.}$$

Bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff aus je einem Mol C und 2 Molen S werden 190 k-Kalorien verbraucht; es ist also eine endothermische Reaktion.

[1]) Näh. s. in meinem Grundriß der Biochemie. 5. Auflage. Thieme, Leipzig 1925.

Bei solchen kalorischen Angaben über bestimmte Reaktionen muß man stets angeben, in welchem Aggregatzustande sich die Stoffe vorher und nachher befinden. Es werden nämlich auch sehr erhebliche Wärmemengen dann umgesetzt, wenn ein Stoff ohne chemische Änderung nur seine Formart ändert; man verbraucht Wärme, um z. B. feste Körper in den flüssigen Zustand und flüssige in den gasförmigen Zustand überzuführen (§ 47). Daß man Eisen erhitzen muß, um es zu schmelzen, Wasser, um es zu verdampfen, sind ja Erfahrungen des täglichen Lebens. Die Wärmemengen, die zu diesen Prozessen nötig sind, sind ebenfalls für viele Körper bestimmt und werden als „Schmelzwärme" resp. „Verdampfungswärme" bezeichnet.

Auch hier werden beim Umkehren derselben Vorgänge auch die entsprechenden Wärmemengen wieder frei.

Es sei hier nur noch angedeutet, daß die bisher empirisch gewonnenen thermochemischen Zahlen in den einfachsten Fällen nunmehr auch schon einer Berechnung auf Grund der Vorstellungen über die Atomstruktur zugänglich sind.

Wenn z. B. das Molekül HCl aus freien Atomen H und Cl entstehen soll, so muß folgendes vor sich gehen (§ 37): beide Atome müssen aufgeladen werden, damit die Valenzkräfte in Funktion treten, d. h. es muß dem H sein Elektron entzogen werden, damit es zu H^+ wird, und dem Cl zugeführt werden, damit es zu Cl^- wird.

Der erste Vorgang, die Ionisierung des H (ebenso der Metalle), ist ein unfreiwilliger Vorgang, zu dem Arbeit aufgewendet werden muß; Hebung des Elektrons gegen die Anziehung des Kerns bis in die Unendlichkeit. Der andere, Einbeziehung des Elektrons in die Anziehungssphäre des Kerns, leistet Arbeit. Die zur Aufladung von H zu H^+ nötige Arbeit läßt sich aus Spektralwerten[1]) direkt be-

[1]) Aus der kürzesten Wellenlänge, der Seriengrenze, die emittiert wird, wenn das Elektron aus der Unendlichkeit zum Atom zurückkehrt ($\lambda\infty$). Die Energieabgabe dabei (nach Multiplikation mit der *Loschmidt*schen Zahl für 1 Mol) ist $U_0 = \frac{2,84}{\lambda\infty}$ cal. Eine

rechnen; die positive Aufladungsenergie von Cl zu Cl' nicht, wohl aber auf Umwegen, z. B aus der Gitterenergie der Alkalichloride (§ 47) unter Einbeziehung der gemessenen Bildungswärme von NaCl. Die Zahlen sind:

Aufladung von H zu H^+	=	— 310 Kal.
„ „ Cl zu Cl'	=	+ 85 „
		— 225 Kal.

Zunächst ist also die Bilanz negativ = — 225 Kal. Nun aber wird Arbeit gewonnen, wenn die beiden aufgeladenen Ionen H^+ und Cl^- sich nach den *Coulomb*schen Gesetzen anziehen und nähern. Diesen Wert kann man auch aus dem Atomvolumen berechnen, da der Energiegewinn von der endgültigen Annäherung, und diese von den beiden Atomradien abhängt; man findet dann $A' = \frac{e \cdot e}{r_1 + r_2}$ zu ca. 330 Kal. Man kann aber umgekehrt und wohl genauer die Arbeit der Dissoziation $HCl \rightarrow H^{\cdot} + Cl'$ aus der Spannung mittelst der Elektronenstoßmethode finden, = 314 Kal. Die Gesamtbilanz ergibt sich also:

$$H_{frei} + Cl_{frei} = HCl + 314 - 225 = 90 \text{ Kal.}$$

Nun haben wir aber keine freien H- oder Cl-Atome, sondern Moleküle H_2 resp. Cl_2. Diese müssen erst dissoziiert werden; der Arbeitsaufwand dafür ist bekannt. Er beträgt für $^1/_2 Cl_2$ = Cl — 28 Kal., $^1/_2 H_2$ = H — ca. 45 Kal. Diese 73 Kal. gehen also von der sichtbar auftretenden Reaktionswärme noch ab, die Gesamtbilanz lautet:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl = 2 \cdot 90 - 2 \cdot 73 = +\,34 \text{ Kal.}$$

oder für 1 Mol HCl ca. 17 Kal. Die effektiv gefundene Bildungswärme von HCl beträgt aber 22 Kal. Damit sind also die direkt berechneten Werte für H^+, sowie für $H^+ + Cl'$ sehr gut gestützt.

Während also die Aufspaltung eines Gasmoleküls HCl in Ionen erhebliche Arbeit verlangt (mehr als die Dissoziation in Atome [314 gegen ca. 120 Kal.]), verlangt die Aufspal-

andere Methode der Messung ist die elektrische Messung der Ionisierungsspannung durch Elektronenstoß (*Frank* und *Hertz*).

tung von Molekülen in Ionen in wässerigem Medium einen sehr geringen Aufwand, weil die Dielektr. Konstante des Wassers mit 80 in den Nenner geht. (Entsprechende Verminderung der elektrostatischen Kräfte.) Die Ionisierungsarbeit von HCl in $H^{\cdot} + Cl'$ in Wasser ist also $-\frac{314}{80} =$ ca. $- 4$ Kal. In Wirklichkeit ist hier die Lösungswärme sogar erheblich positiv, weil nun die Energie der Wasseranlagerung frei wird (Hydratation der Ionen, § 52), die beim HCl sehr erheblich ist, so daß eine positive Lösungswärme von ca. 360 Kal. sich ergibt. Die Aufspaltung von Salzen, die bereits im Kristallgitter ionisiert sind, verlangt in Wasser nur Überwindung der Gitterenergie.

Interessant ist die Anwendung dieser Berechnungen auf die Temperaturen der Fixsterne. Moleküle finden sich bei Tempp. $> 4000^0$ nicht mehr, und die Atome sind z. T. in positiv geladene Kerne zerfallen, ihre Valenzelektronen sind fortgeschleudert, sie sind Ionen. So z. B. Rb und Cs schon in der Sonne, Ca ebenfalls halb (Ca^+), was bei 4000^0 beginnt, bei 20000^0 wird es zu Ca^{++}, Wasserstoff bei 22000^0 zu H^+ usw. Da die Maximaltempp. ca. auf 10^7 geschätzt werden, so können noch viele andere Elemente ionisiert sein. Ein Kernzerfall aber kann nicht stattfinden, da er Tempp. von 10^{11} Grad verlangt *(Eggert)*.

Elektrochemie.

§ 59. Bei den Umwandlungen chemischer Energie können außer mechanischer Arbeit und Wärme noch zwei andere Energieformen eine Rolle spielen, die äußerlich greifbaren wichtigsten Teilformen der elektromagnetischen Energie: Licht und Elektrizität. Und zwar können auch hier sowohl chemische Energien in diese Formen übergeführt werden, wie andererseits unter Aufwand von elektrischer resp. Lichtenergie chemische Spannkräfte neu gebildet werden.

Namentlich in wässerigen Lösungen und Elektrolyten spielen sich elektrische Vorgänge ständig ab, da ja, wie wir § 41 gezeigt haben, alle Ionen Träger bestimmter Elek-

trizitätsmengen sind. Während nun ohne äußere Störung diese Ionengemische dadurch im Gleichgewicht sind, daß sich die gleichen Mengen positiver und negativer Elektrizität anziehen, so kann man in ihnen durch Zufuhr elektrischer Energie Gleichgewichtsstörungen hervorrufen, die sich als Wanderungen der Ionen, die sogenannte elektrische Überführung kundgeben; es wandern dann die positiven Ionen zur Kathode, die negativen zur Anode; ebenso aber kann man auch durch Schaffung von Potentialdifferenzen innerhalb des Systemes selbst Gleichgewichtsstörungen herbeiführen, die ebenfalls mit Ionenwanderungen, aber unter Abgabe elektrischer Energie verbunden sind. Durch Ableitung dieser elektrischen Energie mit Hilfe von leitend verbundenen Elektroden kann man sie in elektrische Ströme überführen, und dadurch im Umsatz der chemischen Energie elektrische Energie gewinnen.

Solche Potentialdifferenzen, die zur Bildung elektrischer Ströme Veranlassung geben, treten schon ständig auf, wenn man Elektrolytgemische verschiedener Konzentration miteinander in Berührung bringt (Diffusionspotentiale). Noch größere Potentialdifferenzen treten auf, wenn man zwei gleiche metallische Elektroden in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration bringt (Konzentrationsketten).

Diese Gewinnung elektrischer Energie aus chemischer wird nun am sinnfälligsten und praktisch bedeutsamsten in den sogenannten galvanischen Elementen. Bei diesen ist allen das Prinzip gemeinsam, daß ein chemischer Vorgang eintritt, der mit einer Verminderung der freien Energie einhergeht, infolgedessen imstande ist, Arbeit, hier also elektrische Arbeit, zu leisten.

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist nach *Helmholtz* (1882) direkt ein Maß für die Affinität des chemischen Vorganges; man kann also die Affinität aus der maximalen Arbeit für jeden chemischen Vorgang direkt messen, wenn man ihn in einem galvan. Element isotherm und reversibel reproduzieren kann.

In einzelnen Fällen verlaufen diese Umsetzungen fast gänzlich ohne Wärmetönung, so daß der Gewinn an elek-

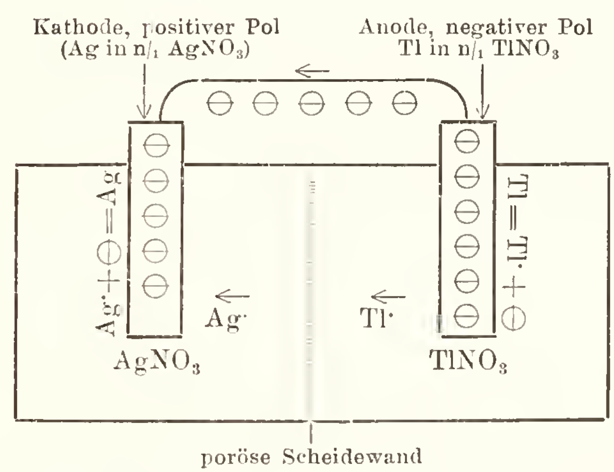
trischer Energie gleich dem Verbrauch an chemischer Energie ist. In anderen Fällen geben aber die galvanischen Elemente außer elektrischer Energie noch Wärme ab, und endlich gibt es auch hier Fälle, wo die Elemente von außen her Wärme aufnehmen und daraus elektrische Arbeit bilden. Es folgen also auch hier die Verhältnisse genau dem § 26 entwickelten Grundgesetz, und zwar läßt sich die Beziehung dieser Vorgänge zum zweiten Hauptsatz folgendermaßen formulieren: In der § 8 gegebenen Grundgleichung $A = U + T \frac{dA}{dT}$ wird A hier gleich der Elektrizitätsmenge mal der elektromotorischen Kraft (E); U ist = der Wärmetönung q. Es ist also, wenn die El.-Menge pro Grammäquivalent = 1 gesetzt wird, $E = U + T \frac{dE}{dT}$. $\frac{dE}{dT}$ ist aber der Temp.-Koeffizient der elektromotorischen Kraft. Wird E bei zunehmender Temperatur größer, d. h. ist $\frac{dE}{dT}$ positiv, so wird die Arbeit größer als die Abnahme der Gesamtenergie, das Element nimmt Wärme auf (§ 57). Wird aber $\frac{dE}{dT}$ negativ, so wird $E < U$, das Element gibt also Wärme ab. Diese positive oder negative „latente Wärme" (§ 8) Q ist also $= T \cdot \frac{dE}{dT}$. Bei $\frac{dE}{dT}$ = Null ist $E = U$, d. h. die chemische Energie wird bei solchen Elementen, deren elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist, quantitativ in elektrische Energie übergeführt. Dieser Vorgang ist also isotherm und reversibel (*Daniell*-Element). Es ist also auch für die maximale elektrische Arbeit eines chemischen Vorganges nicht die Gesamtenergie U maßgebend, sondern die freie Energie. Die dem *Berthelot*schen Prinzip entsprechende *Thomson*sche Regel, daß die elektrische Leistung eines Elementes von seiner Wärmetönung bedingt sei, gilt auch hier streng wieder nur bei T = Null: dann wird E = U. Es ist also alles genau wie bei den anderen Arbeitsleistungen eines chemischen Vorgangs.

§ 60. Ein solches **galvanisches Element** ist z. B. das *Daniell*-Element. Es besteht aus einer Anode von Zink

in Zinksulfat und einer Kathode von Kupfer in Kupfersulfat, die durch eine poröse Scheidewand getrennt sind. Beide Elektroden werden außen leitend verbunden; dann entsteht in dem Elektrolyten ein elektrischer Strom vom Zn zum Cu, in der metallischen Ableitung vom Cu zum Zn.

Es ist also für die Ableitung die Kathode Cu der positive, die Anode Zn der negative Pol.

Derselbe Vorgang findet immer statt, wenn wir Metalle verschiedener Stellung in der Spannungsreihe (s. u.) einerseits durch metallische Leitung, andererseits durch einen Elektrolyten aus ihren Salzen verbinden. Wir wählen, um nur mit einfacher Aufladung zu tun zu haben, Elektroden aus Thallium und Silber. Tl ist die Anode (negativer Pol der Stromableitung), Ag die Kathode (positiver Pol).



Schema eines galvanischen Elementes vom Standpunkt der Elektronenbewegung [⊖] von der Anode zur Kathode. Im Elektrolyten bewegen sich keine freien Elektronen nur positiv geladene Metallionen in Richtung zur Kathode. Die Ausdrücke positiver (+) und negativer (—) Pol sind die technisch gebräuchlichen, weil man die Richtung der „positiven Elektrizität" als maßgeblich ansah.

Der Vorgang vollzieht sich — zunächst ohne Begründung — wie folgt. Es geht eine chemische Reaktion

in dem Sinne vor sich, daß mehr Tl-Salz gebildet und Ag aus seiner Lösung verdrängt wird. Das heißt, eine Quantität Tl-Atome geben ihre negative Ladung ab und und laden sich zu $Tl^{\cdot}$ auf. Diese Elektronen gehen vom „negativen“ Pol durch den metallischen Leiter zur Silber-Kathode (Strom). Dort treffen sie an der Grenze der Lösung auf $Ag^{\cdot}$-Ionen; diese nehmen das Elektron auf und werden zu metallischem Ag. Die Reaktion ist vollendet, elektrischer Strom im Maßstab der umgesetzten Ionen erzeugt, d. h. pro Grammatom Tl 96490 Coulomb oder ebensoviel Ampere × Sekunden (§ 41).

Die elektrische Energie erhält man durch die Spannung (E. M. K.) des gewählten Elektrodenpaares (in Volt) = Volt × Coulomb oder Watt × Sekunde, $A = 96490 \times E$ in Wattsekunden, für einwertige Ionen; allgemein $A = 96490 \times nE$ oder in (kleinen) Kalorien $A = n \cdot E \cdot 23050$ (§ 164).

Die Energie dieses Stromes wird durch die genannte chemische Reaktion $Tl + AgNO_3 \rightarrow TlNO_3 + Ag$ geliefert. Der Prozeß geht also so lange vor sich, bis alles Tl verbraucht oder alles Ag abgeschieden ist.

Dies ist nur eine äußerliche Beschreibung des Vorganges; seine Ursachen, also warum sich überhaupt Tl-Ionen bilden und dadurch der Prozeß in Gang kommt, woher also die entscheidende Potentialdifferenz stammt, liegen natürlich im Bau der betr. Atome und ihrer wechselnden Neigung, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, zusammen, sind aber im einzelnen theoretisch noch nicht erforscht. Man kann vorläufig nur empirisch eine Stufenfolge der Elemente aufzeichnen, die ihr Bestreben in dieser Hinsicht von einem Grenzfall zum anderen verfolgt. Man nimmt an, daß zwischen dem Bestreben des Metalles, in eine Lösung eines eigenen Salzes Ionen zu entsenden, und dem anderen Bestreben, seine eigenen Ionen anzuziehen, jeweils ein Gleichgewicht herrscht, das bedingt ist durch die Natur des Metalls entspr. seiner Stellung im Period. System und durch die Konzentration der Ionen in der Lösung, also ein Gleichgewicht zwischen dem spezifischen „elektrolytischen Lösungsdruck“ des Metalls und dem Gegendruck der Ionen.

Es ergibt sich aber nun, daß diese Gleichgewichte in den meisten Fällen sehr einseitig liegen.

Es gibt Metalle, die bei allen Konzentrationen, die praktisch möglich sind, das Bestreben haben, Ionen abzugeben. Solche Metalle werden stets in ihren Salzlösungen, weil sie positive Ionen abgeben und so die Salzlösung positiv laden, negativ geladen und heißen elektronegative Metalle (z. B. Zink). Andere sind bei allen praktisch möglichen Konzentrationen geneigt, ihre Ionen an sich zu ziehen, sich also positiv aufzuladen, und heißen elektropositive Metalle (z. B. Kupfer, Silber).

Nur bei wenigen (Fe, Ni) kann man je nach der Konz. positive oder negative Ladung erzielen. Bei beiden Arten von Metallen ist dann noch die Kraft verschieden, mit der sie ihre Ionen anziehen oder abdrängen, es ist die positive oder elektromotorische Kraft, die Spannung des betreffenden Metalles. Man kommt so zur Aufstellung der „Spannungsreihe" der Metalle, indem man als Bezugselektrode eine aus Wasserstoff wählt, um negative und positive Metalle zu trennen. (Näh. § 111/2.)

Die Stärke und das Vorzeichen der auftretenden Potentialdifferenzen hängt also von diesem elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle ab. Eine besonders hohe Spannung wird man dann erzielen, wenn man ein möglichst stark positives Metall, wie Kupfer, mit einem stark negativen, wie Zink, durch einen Elektrolyten verbindet; dann summiert sich die positive elektromotorische Kraft am Zinkpol mit der negativen E.M.K. am Kupferpol, und man erhält, wenn man durch einen metallischen Leiter die beiden Elektroden verbindet, einen Strom guter Spannung, in diesem Beispiel 1,10 Volt, bei Ag — Tl 1,13 usw.

§ 61. Der Fall des *Daniell*-Elementes ist deswegen theoretisch so interessant, weil er mit geringer Wärmetönung verläuft und vollkommen reversibel ist. Wenn wir nämlich einen Strom von irgendeiner Stärke bei diesem Element vom Kupfer zum Zink außerhalb der Lösung als Resultat des chemischen Prozesses erhalten würden, und nun einen Strom von genau derselben Stärke umgekehrt durch die Lösung hindurchschicken, so wird die chemische

Affinität des Vorganges durch die elektrische Energie überwunden: es wird Kupfer aufgelöst und Zink an der Zinkelektrode abgeschieden. Wir haben also hier eine vollkommene Umkehrung des Vorganges, eine Bildung chemischer Energie auf Kosten zugeführter elektrischer. Denn es liegt auf der Hand, daß, wenn wir nunmehr den Strom abstellen, sich genau der umgekehrte Vorgang wiederum in der Lösung entfalten wird; wir finden hier also das einfachste Beispiel der Möglichkeit, elektrische Energie in chemische überzuführen. Von dieser Überwindung chemischer Affinitäten durch elektrische Energie wird nun in der Praxis vielfach Gebrauch gemacht.

Es hängt dann der Aufwand an Energie genau so von der spezifischen Äquivalentladung ab, wie die Erzeugung im Element; ebenso muß der Strom genügende Spannung haben, um gegen die vorhandene entgegengesetzte E. M. K. anzukommen.

Eines der bekanntesten Beispiele ist die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom, wobei ganz genau so, wie wir in § 55 von der Wärmezersetzung des Wassers geschildert haben, auf Kosten der elektrischen Energie chemische Energie in dem Wasserstoff und Sauerstoff aufgehäuft wird, die man leicht wieder durch Entzündung des Wasserstoffes in andere Energien umwandeln kann. Auch zur Abscheidung von Metall aus seinen Lösungen gegen die Affinität wird vielfach der elektrische Strom angewendet. (Technische Elektrolyse.) Am leichtesten durchführbar ist sie natürlich bei Edelmetallen, wo sie vielfach nur der Reinigung dient (Cu, Ag, vgl. § 112). Schließlich sei noch erwähnt, daß man auch geschmolzene Salze elektrolysieren kann, da in ihnen ganz ähnliche Gesetze herrschen wie in verdünnten wässerigen Lösungen.

Eine sehr bekannte Vorrichtung, um je nach Belieben chemische Energie in elektrische überzuführen, und umgekehrt, bildet der sogenannte Akkumulator. Schickt man durch diesen elektrische Energie hindurch, so tritt ein chemischer Vorgang ein, der Energie aufspeichert; und nimmt man nun den Akkumulator von dem Strome weg und schaltet ihn umgekehrt ein, so kann man diese auf-

gehäufte chemische Energie wieder in elektrische Spannkraft überführen.

Der am meisten benutzte Akkumulator besteht aus Bleiplatten, die in verdünnter Schwefelsäure stehen. Ladet man ihn auf, so wird das Bleioxyd am positiven Pol durch den bei der Zersetzung des Wassers entstehenden Sauerstoff zu Blei(4)oxyd oxydiert; dadurch wird eine Potentialdifferenz geschaffen, die beim Umschalten wieder Strom liefert. Die E.M.K. dieser Kette ist fast unabhängig von der Temperatur, es ist also die maximale Arbeit = der Wärmetönung, der Vorgang völlig reversibel. (Näh. s. § 145.)

Aufnahme und Abgabe strahlender Energie, die Spektra.

§ 62. Ganz analog den Umsetzungen von Wärme und elektrischer Energie liegen die Dinge bei der Aufnahme und Abgabe strahlender Energie, die ja auch elektromagnetische Energie ist. Da aber diese Fragen theoretisch ebenso wie praktisch wichtig sind, müssen sie doch gesondert besprochen werden.

Die strahlende Energie, vor allem also sichtbares Licht, ferner die auf das Auge nicht mehr wirkenden kurzwelligen Strahlen, nämlich die ultravioletten, Röntgen- und γ-Strahlen der Radioelemente, können ebensowohl von einem chemischen System aufgenommen und zur Erhöhung seiner inneren, chemischen Energie verwendet werden, wie umgekehrt chemische Energie in strahlende umgewandelt wird. Daß dies keine eigentliche Umwandlung einer Energie in eine andere, sondern nur wechselnde Erscheinungsformen derselben elektromagnetischen Energie sind, das ist nach den Ausführungen über die Atomstruktur (§§ 33, 37) selbstverständlich. Aufgenommene Strahlungsenergie wird im Atom in vorläufig ruhende elektrische Energie dadurch umgewandelt, daß sie zur Hebung von Elektronen gegen die Anziehungskraft des Kernes in eine entferntere Bahn benutzt wird, und umgekehrt gibt das Atom strahlende Energie ab,

wenn ein Elektron durch Annäherung an den Kern Arbeit leistet.

Die nähere Aufklärung und die zahlenmäßige Durchrechnung dieser Anschauung ist *Bohr* auf Grund der *Planck*schen Quantentheorie gelungen. Diese Theorie hat die früheren Versuche abgelöst, die Strahlungsformeln aus einer kontinuierlichen Verteilung der Energie abzuleiten, die sämtlich mit den Tatsachen unvereinbar waren. *Planck* hat diese Grundlage der klassischen Strahlungstheorie aufgegeben. Aufgabe und Abgabe von Energie vollzieht sich nicht kontinuierlich, sondern in Sprüngen, den Energiequanten, die als ein Vielfaches einer gemeinsamen Zahl, einer der wichtigsten Naturkonstanten, des *Planck*schen Wirkungsquantums h auftreten. Es hat die Dimension einer Wirkung (Energie $\times$ Zeit) und ist $= 6{,}548 \cdot 10^{-27}$ erg $\times$ sec. Um es also zu einem Energiewert umzuformen, muß man es mit einem Faktor kombinieren, bei dem die Zeit im Nenner steht, also einer Geschwindigkeit. Dieser Faktor ist in der *Planck*schen Strahlungsformel die Schwingungszahl ν, der reziproke Wert der Wellenlänge, also $\frac{\text{Lichtgeschwindigkeit}}{\text{Wellenlänge}}, \frac{c}{\lambda}$.
Je kurzwelliger also die Strahlung, desto größer ist ν, desto mehr Energie bringt das einzelne Quantum mit. Dadurch erklärt sich die längst bekannte starke Wirkung der ultravioletten und noch mehr der Röntgenstrahlen bei chemischen Prozessen. Daher aber umgekehrt betrachtet das Überwiegen kurzwelliger Strahlen bei steigender Temperatur, Rotglut—Weißglut (s. u.).

Diese Quanten bestimmen nach der *Bohr*schen Atomtheorie die Bahnen der Elektronen; diese können eben nicht in jeder beliebigen Bahn um die Kerne kreisen, sondern nur in „ausgezeichneten“ Bahnen, die eben bestimmten Energiequanten entsprechen. Die Konstanz der Bahnen, solange das Atom in chemischer Ruhe sich befindet, führt *Bohr* darauf zurück, daß keinerlei Energieaufnahme oder -abgabe stattfindet, solange das Elektron dieselbe Bahn beschreibt, und daß Aufnahme oder Abgabe nur dann stattfindet, wenn es einen „Quantensprung“ macht, also unter Aufnahme von Energie

in eine vom Kern entferntere, oder unter Abgabe in eine nähere Bahn springt.

Die Abgabe von strahlender Energie, das Zurückfallen von Elektronen in kernnähere Bahnen, steht meist im Zusammenhang mit Temperaturerhöhungen, wie das allbekannte Beispiel des Leuchtens erhitzter Körper zeigt. Die Atome nehmen erst Wärmeenergie auf und geben sie dann als strahlende Energie wieder ab, deren Wellenlänge, also ihre Quanten, abhängig von der Temperatur sind, wie ebenfalls allgemein bekannt. Erst geben erhitzte Körper langwelliges, rotes Licht ab, dann nacheinander alle Farben des sichtbaren Spektrums, schließlich ultraviolett.

Es gibt aber auch Lichterscheinungen ohne Temperatursteigerung, wie die Phosphoreszenz und Fluoreszenz bei chemischen Reaktionen.

Wenn wir nun die Aufnahme strahlender Energie in ein chemisches System betrachten, so müssen wir uns vor demselben Mißverständnis hüten, wie bei der Aufnahme von Wärme. Es kann sich auch hier um zwei völlig verschiedene Dinge handeln.

Erstens einmal kann die strahlende Energie nur als Katalysator wirken, also nur in winzigsten Mengen aufgenommen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen (§ 31), während der Umfang der Reaktion in keinem zahlenmäßigen Verhältnis zur Aufnahme steht. Als Beispiel sei nur die explosionsartige Vereinigung von H und Cl im Lichte (Chlorknallgas) genannt.

Ganz anders, wenn strahlende Energie tatsächlich in chemische Energie umgeformt, das Gleichgewicht verschoben wird. Dann hängt der Umfang der zunächst auftretenden Reaktion zahlenmäßig von der Menge der aufgenommenen Energie ab (Äquivalentgesetz). Und diese ist ceteris paribus wieder eine Funktion der Schwingungszahl ν.

Die von einem Molekül aufgenommene Energiemenge ist $U = h\nu$ (h das *Planck*sche Wirkungsquantum, s. o.) Je kurzwelliger also das Licht, desto kräftiger seine chemischen Wirkungen (Photographie, biologische Wirkungen). Pro

Mol kann bei gelbem Licht ca. 50 k-Kal., bei ultraviolettem bis 140 Kal. gespeichert werden. Noch wirksamer sind die ganz kurzen Röntgenstrahlen und die γ-Strahlen radioaktiver Stoffe. Die primäre Lichtreaktion, Entstehung energiereicherer Moleküle ist uns rein chemisch kaum bekannt, meist finden wir nur die sog. sekundären Reaktionen, bei denen auf Kosten dieser zunächst gebundenen Energie bestimmbare chemische Umwandlungen sichtbar werden, wie z. B. die Reduktion des CO_2 zu Formaldehyd, dann Zucker, in den grünen Pflanzen, welche das großartigste Beispiel einer Umwandlung strahlender Energie in chemische darstellt. Der Energiehub beträgt hier pro Mol CO_2 ca. 115 k-Kal.

§ 63. Die **Spektra.** Die soeben angedeuteten engen Beziehungen der Strahlen verschiedener Wellenlänge finden nun ihren exakten zahlenmäßigen Ausdruck im Studium der Strahlen von ganz bestimmten Wellenlängen, den Spektrallinien. Jedes Element sendet, gleichgültig ob als freies Element oder in Verbindungen, Strahlen von ganz exakt festliegenden Wellenlängen aus, eben sein charakteristisches Spektrum. Diese an sich der Physik angehörige Erscheinung hatte schon früher für den Chemiker insofern großes Interesse, als sie nach dem Vorgang von *Kirchhoff* und *Bunsen* 1859 als ein neues und wichtiges Mittel zum Nachweis von Elementen in die Chemie eingeführt wurde, die Spektralanalyse.

Das weiße Licht wird bekanntlich durch ein Prisma in ein kontinuierliches Farbenband, das Spektrum, zerlegt, dessen Farben von violett über blau, grün, gelb, orange in rot übergehen. Außer den sichtbaren farbigen Strahlen gibt es dann noch ultraviolette und infrarote Strahlen. Analog verhält sich das Licht, das glühende feste Körper, z. B. glühende Metalle, Kalk usw., ausstrahlen. Dagegen besteht das Spektrum glühender Gase aus einzelnen Linien, die für jedes Element bestimmt charakterisiert sind und stets Licht von derselben Wellenlänge aussenden. So sind für das Spektrum des Natriumdampfes zwei gelbe Linien, für das des Kaliums eine rote und eine blaue Linie charakteristisch usw. Wenn man also die Spektra von Gasen untersucht, so kann man durch

die bestimmten Linien bestimmte Elemente erkennen. Dazu dient der Spektralapparat, dessen wesentlichster Bestandteil das lichtbrechende Prisma ist, welches das von den glühenden Gasen ausgehende Licht auf eine Skala projiziert, wo man die Linien durch ein kleines, am Apparat befindliches Fernrohr beobachtet. An die Stelle des Prismas tritt häufig ein sog. Beugungsgitter, z. B. eine mit zahlreichen eng aneinanderliegenden Linien geritzte Glasplatte. Das Licht wird an diesen Rändern gebeugt und dabei in seine einzelnen Linien zerlegt.

Oft genügt zur Erzielung von glühendem Gas die Einführung der zu untersuchenden Substanz in die Bunsenflamme. Bei schwerer flüchtigen Stoffen läßt man den elektrischen Funken zwischen Elektroden aus dem zu untersuchenden Stoff durchschlagen; so kann man z. B. das Spektrum des Goldes usw. bestimmen. Die elementaren Gase werden in *Geißler*schen Röhren durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht und geben so ihr Spektrum.

Die Spektralanalyse hat schon mehrfach zur Entdeckung neuer Elemente geführt; *Bunsen* selbst entdeckte das Rubidium und Caesium (charakterisiert durch eine sehr helle rote resp. blaue Linie); ferner wurde so das Gallium, Germanium u. a. entdeckt, sowie das Helium.

Sie dient jetzt auch als sehr wichtiges Hilfsmittel der Astronomie, nicht nur für die Bestimmung von Elementen auf fernen Fixsternen, sondern sie ist sogar für die messende Astronomie dienstbar geworden, die aus den Verschiebungen der Spektrallinien von Fixsternen ihre Bewegungen auf uns zu oder von uns weg zu berechnen gelernt hat.

Die spektrale Zerlegung des Lichtes durch Beugung an feinen Gittern findet seine Grenze bei immer kleiner werdenden Wellenlängen. Zwar hat man — durch die Wirkung auf die photographische Platte — das Spektrum weit ins Ultraviolett verfolgt, aber dann hörte es auf. Ein völlig neues Gebiet wurde der Spektralanalyse erschlossen, als *v. Laue* den erfolgreichen Versuch machte, die viel zu groben Gitter des Mechanikers durch die sehr viel feineren zu ersetzen, die uns die Natur in den Kristallen dar-

bietet (vgl. § 64). *v. Laue* gelang es, die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen an Kristallen zu messen, und dadurch nicht nur nachzuweisen, daß die Röntgenstrahlen ganz typische Wellenstrahlungen, nur von einer sehr viel höheren Schwingungszahl sind, sondern auch gleichzeitig den Weg zu weisen für die Messung der charakteristischen Strahlung, welche die einzelnen Elemente in diesem Gebiete sehr kleiner Wellen aussenden, den Röntgenspektren der Elemente. Wir haben die praktischen Nutzanwendungen dieser Lehre auf die Atomstruktur in §§ 33 u. ff. vorweggenommen, müssen nun aber vom veränderten Standpunkt aus auf die ganze Frage nochmal zurückkommen.

Sowohl die relativ langwelligen sichtbaren Spektrallinien, wie auch die äußerst kurzwelligen Spektrallinien des Röntgenstrahlengebietes stehen im allerengsten Zusammenhang mit der Elektronenstruktur.

Je weiter ein Elektron vom Kern seine quantenhaft bestimmte Bahn beschreibt, desto geringer ist der Energiegehalt dieser Bahn, desto geringer also die Schwingungszahl, und desto größer die Wellenlänge. Die äußersten Elektronen senden also ultrarotes, dann rotes, gelbes Licht usw. aus. Dann kommen nacheinander alle Linien des sonstigen Spektrums, und endlich senden die dicht am Kern kreisenden, also die höchste Energie aufweisenden Bahnen Röntgenstrahlen aus.

Wo diese einzelnen Bahnen liegen, d. h. welche Linien ein Atom ausstrahlt, hängt von der Kernladung und dem Atomvolumen ab, so daß eben jedes Atom seine ganz bestimmten Linien emittiert. Es gibt schon in den einfachsten Fällen, so beim Wasserstoff mit nur einem Elektron, eine ganze Menge verschiedener Bahnen, und damit Linien. Nach den Forschungen von *Balmer, Rydberg* und *Ritz* treten nun die Linien jedes Elementes in ganz bestimmten Zahlenverhältnissen der Schwingungszahlen, den sogen. Serien auf, die alle in sehr einfachen Verhältnissen mit einer einzigen universellen Konstante, der „*Rydberg*schen Zahl" zusammenhängen. Die weitere Durchführung dieser Theorien, die durch anderweitige Einflüsse auf die Lage der Linien, Aufspaltung durch magnetische Effekte, Einflüsse der bewegten

Kernmasse usw. ungeheuer kompliziert werden, ist für einfachere Atome im Prinzip gelungen, und führt eben zu den §§ 33 u. ff. gegebenen Auffassungen über die Atomstruktur.

Es haben sich also die Spektrallinien als das wichtigste Hilfsmittel dieser für die Chemie fundamentalen Lehre erwiesen. Während die äußeren Bahnen mit relativ geringer Energie die sichtbaren und benachbarten Linien ergeben, hängen die Röntgenspektra von den kernnahen Elektronen ab. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß die Linien der äußeren Elektronen ein Bild von unübersehbarer Mannigfaltigkeit geben, während umgekehrt die Röntgenspektra sehr einförmig sind. Die entscheidenden Linien liegen bei allen Elementen in derselben Weise angeordnet und unterscheiden sich nur durch ihren Energiegehalt, also ihre Schwingungszahl; und diese ist, wie *Moseley* nachwies, eine direkte und einfache Funktion der Zahl der Kernladung, der Ordnungszahl Z (§ 34); denn Z ist proportional der Wurzel aus ν. Es liegen also die innersten Elektronen — es sind stets zwei — bei allen Elementen gleichmäßig um den Kern, und der Energiegehalt ihrer Bahnen, damit also ihre Schwingungszahl, wird mit steigender Kernladung gleichmäßig größer. Auf diese Weise liefern die Röntgenspektra nicht nur ein Bild von den innersten Partien des Atomes, zeigen dessen gleichmäßigen Bau im Gegensatz zu den äußeren, von denen die Valenz und alle anderen chemischen Äußerungen des Atomes abhängen, sondern bieten auch ein einfaches Hilfsmittel, die Elemente in ein natürliches System einzuordnen (§ 34).

Kristallformen.

§ 64. Daß die wahrhaften festen Körper[1]) in bestimmt geformten Gebilden, den Kristallen, auftreten, und

[1]) Eine höchst interessante Erscheinung sind die sog. „flüssigen Kristalle“, die nur durch optische Besonderheiten (Anisotropie) zu erkennen sind. Man bezeichnet sie also besser als anisotrope Flüssigkeiten. Ein näheres Eingehen darauf ist an dieser Stelle unmöglich.

daß in ihnen die Atome resp. Ionen oder auch Moleküle in bestimmten Gitterstrukturen vorhanden sind, haben wir wegen der besonderen Wichtigkeit dieser Erscheinung für die Theorie der Stoffe bereits § 47 vorweggenommen.

Es sei davon nur wiederholt, daß der harmonische Bau der Kristalle, ausgedrückt durch die Gitter, ein wahrhaftes Abbild der Art der verschiedenen Valenzen nach der Zahl und der Stärke der Affinitäten ergibt. Diese inneren Anordnungen sind aber wieder maßgeblich für die äußeren Formen der Kristalle, über die wir nun hier noch einiges nachtragen wollen.

Aus der planmäßigen Anordnung der Atome im Kristall folgen auch rein räumlich betrachtet ganz bestimmte Symmetrien in den Achsen und Ebenen der Kristalle; es braucht im übrigen nicht erwähnt zu werden, daß diese leicht zu messenden Verhältnisse natürlich viel eher bekannt waren, als die Atomstruktur, und daß man umgekehrt aus diesen bekannten Größen erst auf die Gitterstruktur im chemischen Sinne schließen lernte. Die Untersuchung der Kristalle auf die Röntgenspektra hat aber ebenso wie die Atomstrukturlehre auch umgekehrt die Kristalltheorie wieder befruchtet, und die genauere Lage der Atome im Kristall mit den spezifischen Gittern erkennen und ausmessen gelehrt.

Äußerlich betrachtet zeigen die einzelnen Kristalle ganz bestimmte Flächen und Winkel, nach denen man eine große Anzahl von Kristallformen zu unterscheiden gelernt hat. Ihre genaue Bestimmung ist Aufgabe einer besonderen Wissenschaft, der Kristallographie. Hier können nur die Hauptformen kurz skizziert werden. Denkt man sich gegenüberliegende Ecken, oder die Mittelpunkte von gegenüberliegenden Flächen oder Kanten durch Linien verbunden, so stellen diese Linien die Achsen des Kristalles dar. Man pflegt bei jedem Kristall drei Linien als Achsen im engeren Sinne hinzustellen, als diejenigen, die seine Ausdehnung nach den drei Dimensionen des Raumes bezeichnen. Die drei Ebenen durch je zwei dieser drei Achsen sind die Hauptachsenschnitte. Jeder Hauptachsenschnitt, der auf der dritten Achse senkrecht steht, teilt den Kristall in zwei symmetrische (spiegelgleiche) Hälften

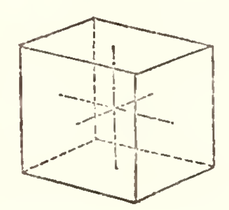
und heißt deshalb eine Symmetrieebene. Nach den Beziehungen der Achsen zueinander hat man sechs Kristallsysteme unterschieden:

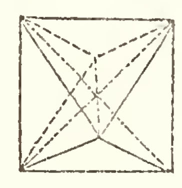
I. Reguläres System.

Die drei Achsen sind gleich lang und stehen aufeinander senkrecht.

Diese Kristalle sind nach allen Richtungen hin (oben, unten, vorn, hinten, rechts, links) ganz gleich ausgebildet.

Würfel und Oktaëder (Achtflächner).

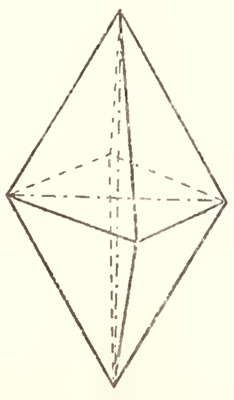


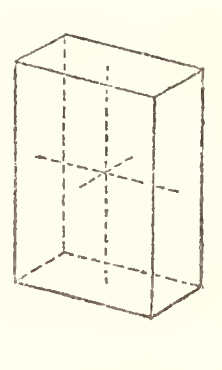


II. Tetragonales oder quadratisches System.

Alle drei Achsen stehen aufeinander senkrecht. Doch sind nur zwei Achsen gleich lang (die Nebenachsen), die dritte (die Hauptachse) ist verschieden.

Tetragonale Pyramide, Tetragonales Prisma.

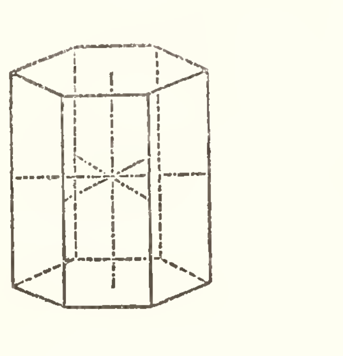


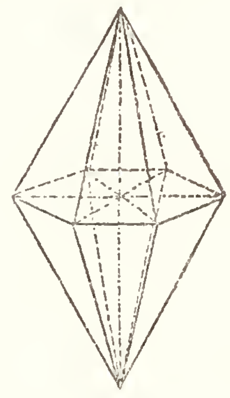


III. Hexagonales System.

Eine Hauptachse. Dazu senkrecht drei in einer Ebene liegende, sich unter 60° schneidende Nebenachsen.

Hexagonale Pyramide. Hexagonales Prisma.

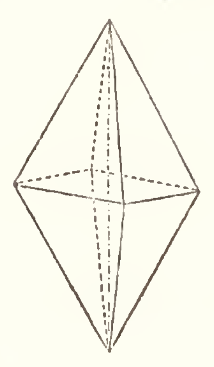




IV. Rhombisches System.

Drei senkrecht aufeinander stehende Achsen, die alle drei verschieden lang sind.

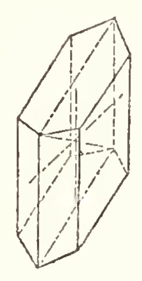
Rhombische Pyramide.



V. Monoklines System.

Die drei Achsen sind verschieden lang: zwei schneiden sich in beliebigem Winkel, die dritte steht auf ihrer Ebene senkrecht.

Diese Kristalle haben nur eine Symmetrieebene, d. h. es gibt nur eine Möglichkeit, eine Ebene durch sie so hindurchzulegen, daß zwei symmetrische Hälften entstehen, z. B. die Kristallform des Gipses:

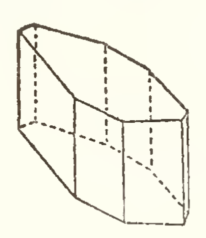


VI. Asymmetrisches oder triklines System.

Drei ungleiche, sich in beliebigem Winkel schneidende Achsen.

Die Kristalle haben keine Symmetrieebene, sind also von allen Seiten ungleich.

Kristallform des Kupfervitriols:



Jeder natürlich vorkommende oder künstlich dargestellte Kristall läßt sich auf eins dieser 6 Systeme zurückführen.

Es gibt eine Anzahl Körper, die unter verschiedenen Bedingungen in zwei verschiedenen Kristallformen kristallisieren, z. B. Schwefel; diese nennt man dimorph.

Andererseits kristallisieren oft verschiedene Körper von ähnlicher Zusammensetzung in gleicher Kristallform, ja sogar mitunter in einem Kristall zusammen; diese Erscheinung nennt man Isomorphismus.

Sind bei einem festen Körper die Kristalle so schlecht ausgebildet und ineinander geschoben, daß ihre einzelnen

Flächen nicht deutlich erkennbar sind, so nennt man einen solchen Körper kristallinisch. Körper, die auch bei näherer Untersuchung keine Kristallformen zeigen, heißen amorph.

Bezeichnungsweise.

§ 65. Die Namen vieler Verbindungen bildet man häufig, indem man die Namen der Elemente aneinanderfügt: Chlorsilber, Schwefeleisen u. a. m. Doch sind diese in der Technik noch viel benutzten Namen für die wissenschaftliche Bezeichnung durchaus zu verwerfen, schon wegen des häufigen Vorkommens von zwei verschiedenen Verbindungen derselben Elemente. Es bedarf für die systematische Beschreibung einer besonderen Nomenklatur. Deren Prinzip ist, daß man für ganze Gruppen von Verbindungen desselben Elementes eine Grundform der Benennung gewählt hat. Man sieht z. B. für alle Chlorverbindungen das Chlor als das Wesentliche für die Benennung an und bildet nun den Namen so, daß der andere Grundstoff vorangesetzt und das Chlor mit der Endung —id angehängt wird. Sind zwei Verbindungen desselben Elementes vorhanden, so bezeichnet man die weniger von diesem Element enthaltende als —ür. So bezeichnen —chlorid und —chlorür Chlorverbindungen, z. B. Eisenchlorid $FeCl_3$ und Eisenchlorür $FeCl_2$. Analog Bromid, Bromür, Jodid, Jodür, Sulfid, Sulfür. Ähnlich bildet man für die Sauerstoffverbindungen die Endungen Oxyd und Oxydul, z. B. FeO Eisenoxydul und F_2O_3 Eisenoxyd. Sind noch mehr Verbindungen vorhanden, so bezeichnet man die Anzahl der Atome durch griechische Zahlen, z. B. JCl_3 Jodtrichlorid, NO_2 Stickstoffdioxyd, P_2O_5 Phosphorpentoxyd. Kompliziertere Verbindungen werden mit kombinierten Namen belegt, z. B. COS Kohlenstoffoxysulfid usw. Tritt zu einer Sauerstoffverbindung noch Wasser hinzu, so bezeichnet man sie als Hydroxyd, z. B. Calciumhydroxyd: $CaO + H_2O$ oder $Ca{<}^{OH}_{OH}$. Eisenhydroxydul: $Fe{<}^{OH}_{OH}$ und Eisenhydroxyd: $Fe(OH)_3$. Die Bezeichnung der Hydroxyde als Oxydhydrate ist veraltet und auszumerzen. Viel rationeller ist eine andere Methode der Benennung, die für die Metallverbindungen viel benutzt wird. Man bezeichnet danach alle Verbindungen, die

das Metall in seiner niedrigeren Valenzstufe bildet, mit —o, die der höheren mit —i, und hängt daran die gebräuchlichsten Endungen, wie Chlorid, Oxyd usw., z. B.

Ferrochlorid $FeCl_2$ = Eisenchlorür,
Ferrichlorid $FeCl_3$ = Eisenchlorid;
Ferrooxyd FeO = Eisenoxydul,
Ferrioxyd Fe_2O_3 = Eisenoxyd;

damit ist auch Ferrocarbonat $FeCO_3$, Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ usw. ohne weiteres verständlich.

Am besten ist der Vorschlag von *A. Stock*, die Verbindungen dort, wo mehrere analoge in Betracht kommen, mit der wirklichen Valenz in Zahlen zu bezeichnen, z. B. Eisen(2)oxyd = FeO; Eisen(3)oxyd = Fe_2O_3, Blei(4)oxyd = PbO_2.

Eine große Verwirrung ist mit der Bezeichnung „Peroxyde" (Superoxyde) angerichtet worden. Peroxyde sind nur solche Verbindungen, die sich vom Hydroperoxyd H—O—O—H ableiten, und dessen charakteristische Bindungsform —O—O— tragen, z. B. Natriumperoxyd Na—O—O—Na. Dagegen ist das früher so genannte Manganperoxyd MnO_2 ein ganz normales Oxyd vom vierwertigen Mangan. Wieder andere — in Verbindungen — sind komplexe Ionen, z. B. „Eisenperoxyd" [FeO_3] in den eisensauren Salzen.

Eine besondere Nomenklatur erfordern die Säuren und Salze. Die Säuren empfangen ihren Namen im allgemeinen von den Elementen, von denen sie sich ableiten, z. B. Schwefelsäure H_2SO_4; mitunter jedoch auch von einem besonders wichtigen ihrer Salze, aus denen sie dargestellt werden, z. B. Salpetersäure HNO_3, die aus dem Salpeter; Salzsäure HCl, die aus dem Kochsalz dargestellt wird. Bildet das Element außer dieser Säure noch eine mit geringerem Sauerstoffgehalt so heißt diese die — —ige Säure. So z. B.:

Schwefelsäure	H_2SO_4
schweflige Säure	H_2SO_3
Chlorsäure	$HClO_3$
chlorige Säure	$HClO_2$.

Die Salze werden gewöhnlich einfach durch Zusammenstellung der Namen ihrer Komponenten bezeichnet, z. B.

schwefelsaures Natrium, salpetersaures Calcium, kohlensaures Kupfer. Doch haben auch die Salze jeder Säure ihre vom lateinischen Namen der Säure hergeleitete Bezeichnung, die dem Metallnamen angehängt wird. So heißen die Salze der

Kohlensäure (acidum carbonicum)	Carbonate.
Salpetersäure (acidum nitricum)	Nitrate.
Schwefelsäure (acidum sulfuricum)	Sulfate.
salpetrigen Säure (acidum nitrosum)	Nitrite.
schwefligen S. (ac. sulfurosum)	Sulfite,
Chlorsäure (ac. chloricum)	Chlorate.
Phosphorsäure (ac. phosphoricum)	Phosphate.
phosphorigen S. (ac. phosphorosum)	Phosphite.
Kieselsäure (ac. silicicum)	Silikate.
Essigsäure (ac. aceticum)	Acetate.
Oxalsäure (ac. oxalicum)	Oxalate.
Weinsäure (ac. tartaricum)	Tartrate

usw., also z. B. Kupfersulfat, Baryumnitrat, Magnesiumsilikat. Auch hier tritt in Zweifelfällen die Valenzziffer hinzu, z. B. Eisen(2)sulfat und Eisen(3)sulfat.

Keine besondere Benennung erfordern die Salze der Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure. Weil bei ihnen das Anion keinen Sauerstoff enthält, sondern das Element selbst ist, fallen sie mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Fluoriden der betreffenden Metalle zusammen und werden demgemäß so bezeichnet. Salzsaures Natrium ist gleich Natriumchlorid.

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Man faßt diese Verbindungen, da man die vier obengenannten Elemente auch als Halogene (Salzbildner) bezeichnet, als Haloide zusammen.

Einteilung des Stoffes.

Für die praktische Einteilung des Stoffes ist trotz der uns heute zur Verfügung stehenden sicheren wissenschaftlichen Grundlage des „natürlichen Systems" (§ 34) immer noch die Scheidung in Nichtmetalle und Metalle am zweckmäßigsten. Wir wollen sie deshalb praktisch weiter be-

nutzen, aber innerhalb dieser Hauptgruppen uns nach dem periodischen System orientieren. Wir kommen so zu folgender Gruppierung:

A. Nichtmetalle.

I. Wasserstoff.
II. Die Halogene: Fluor, Chlor, Brom, Jod.
III. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.
IV. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Vanadin, Niob, Tantal.
V. Die Edelgase: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Emanation.
VI. Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium.
VII. Bor (Übergang zu den Metallen).

B. Metalle.

I. Alkalimetalle: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium.
II. Alkalische Erden: Calcium, Strontium, Barium, Radium.
III. Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber.
IV. Kupfer, Silber, Gold.
V. Aluminium, Gallium, Indium, seltene Erden, Thallium, Scandium.
VI. Germanium, Zinn, Blei; — Wismut.
VII. Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
VIII. Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan.
IX. Platinmetalle: Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium.
X. Radioaktive Elemente. (Zusammenfassung.)

Spezieller Teil.

A. Nichtmetalle.

§ 66. Wasserstoff (Hydrogenium).

H; Atomgewicht 1, Molekulargewicht 2.

Historisches: Entdeckt 1766 von *Cavendish. Lavoisier* erkannte ihn als Bestandteil des Wassers.

Vorkommen: Zu etwa 0,01 % frei in den erdnahen Schichten der Atmosphäre, deren oberste Schichten (100 km Höhe) fast ausschließlich aus W. neben Helium bestehen. Gebunden hauptsächlich im Wasser, ferner in allen pflanzlichen und tierischen Stoffen.

Darstellung: 1. Aus dem Wasser, resp. verdünnten Säuren durch Verdrängung des H-Ions durch Metallionen. Kalium und Natrium zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere elektronegative Metalle in der Hitze.

Das Metall bildet Kationen, die das OH des Wassers an sich reißen und dabei durch Abgabe eines Elektrons $H^{\cdot}$ zum H-Atom entladen, das als H_2 ausgeschieden wird. Noch leichter geht es mit verdünnten Säuren, die schon reichlich $H^{\cdot}$ enthalten. So erhält man W. aus Zink und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure: $Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$.

2. Die Zerlegung des Wassers kann auch durch Zufuhr elektrischer Energie (Elektrolyse) erfolgen, wobei H_2 an der Kathode abgeschieden wird (§ 41).

3. Auch Wasserdampf wird von sauerstoffhungrigen Metallen oder Kohle in der Rotglut zerlegt: $2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2$.

4. Aus Kohlenoxyd + Wasserdampf durch katalytische Oxydation: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

Die heute im Großbetrieb gebräuchlichen Verfahren beruhen z. T. ebenfalls auf diesen Reaktionen. Die wichtigsten Methoden sind: Zersetzung von Wasserdampf durch glühenden Koks, wobei ein Gemisch von $H_2 + CO$ (Wassergas) entsteht. Das CO wird entweder katalytisch mit Wasserdampf (s. o.) oder auch durch gelöschten Kalk $Ca(OH)_2$ in der Hitze zu CO_2 oxydiert und so entfernt oder durch Abkühlen als flüssiges CO mit allen anderen Verunreinigungen. Ferner gewinnt man Wasserstoff als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung von Natronlauge (s. d.).

Im Laboratorium bedient man sich des sog. *Kipp*schen Apparates:

Ist der Apparat offen, so strömt die Salzsäure nach unten und gelangt mit dem Zink in Berührung: es entwickelt sich Wasserstoff. Schließt man den Hahn R, so drängt der Druck des Gases die Salzsäure in das obere Gefäß und die Entwicklung hört auf.

Eigenschaften: Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas. Von allen Gasen außer Helium am schwierigsten zu verflüssigen (kritische Temp. -241^0, Kp. $= -252{,}6^0$). Wenig löslich in Wasser.

Das leichteste aller Gase. 1 Liter wiegt bei 0^0 und 760 mm 0,08995 g, 14,44 mal weniger als Luft. Ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon steigt also in die Höhe. Der Wasserstoff dringt sehr leicht durch poröse Körper und Kautschuk (Diffusion).

Chemisches Verhalten: Brennbar an der Luft und in Sauerstoff zu Wasser, daher sein griechischer Name[1]. Seine Flamme ist sehr lichtschwach, erzeugt aber eine sehr hohe Temperatur. Ein Mol (2 g) erzeugt beim Verbrennen zu Wasserdampf 68 (große) Kal. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft explodiert sehr heftig beim Anzünden, deshalb Vorsicht bei der Entwicklung des Gases.

[1]) ὕδωρ (hydor) Wasser, γεννάω (gennao) ich erzeuge.

Die Vereinigung von H und O geschieht merklich erst oberhalb 200°, sehr schnell bei 700°, so durch den elektrischen Funken. Wasserstoff entzündet sich ferner durch Katalyse (§ 31) mittelst fein verteiltem Platin (Platinschwamm). (*Döbereiner*sche Zündmaschine.)

Mit Palladium geht der Wasserstoff eine Verbindung ein, indem das erstere sein 900faches Volumen Wasserstoff absorbiert. Dieser Palladiumwasserstoff trägt alle Eigenschaften einer Legierung (metallisches Aussehen und Leitfähigkeit); ähnlich verhalten sich andere Edelmetalle. Mit anderen Metallen gibt W. Verbindungen, Hydride. Diese sind entweder gasförmig und erinnern an die entspr. sehr beständigen Nichtmetallhydride wie H_2S, H_3N usw., sind aber viel labiler (Bi, Pb); oder aber (K, Ca) salzähnlicher Natur, in denen H die Rolle des Anions spielen kann, so zerfällt LiH in Li˙ und H'. In dieser Form ist also das H-Atom negativ aufgeladen, besitzt 2 Elektronen.

Mit der metallischen Bindung, z. B. an Palladium, Nickel hängt es zusammen, daß H bei Gegenwart solcher Metalle „katalytisch" reduzierend wirkt, z. B. ungesättigte Fettsäuren zu gesättigten „hydriert" (Härtung von Ölen, vgl. Org. Chemie).

Verwendung: Er kommt in eisernen Bomben komprimiert in den Handel. Wegen seiner Leichtigkeit als Füllmittel von Luftballons.

Den ersten Luftballon konstruierten in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts die Gebrüder *Montgolfier*, die erwärmte Luft als Füllungsmittel benutzten. Wasserstoff verwandte zuerst *Charles* 1783. Der erste Mensch, der in einem Luftballon aufstieg, war *Pilâtre de Rozier*. Man verwendet jetzt neben Wasserstoff sehr häufig aus praktischen Gründen Leuchtgas, neuerdings auch (in Amerika) Helium. Große Mengen W. verbraucht die großindustrielle Synthese von Ammoniak nach *Haber*, sowie die Synthese von Methanol aus Kohlengas; demnächst wohl auch die Erzeugung von künstlichen Benzinen (s. Org. Chemie).

Ferner benutzt man ein Gemenge von zwei Teilen Wasserstoff und einem Teile Sauerstoff, das sog. Knallgas zur Erzielung sehr hoher Temperaturen (autogenes Schneiden

und Schweißen von Metallen: **Knallgasgebläse**). In diesem schmilzt z. B. Platin.

Man vereinigt die beiden Gase zur Vermeidung der Explosionsgefahr erst unmittelbar vor der Verbrennung. Man benutzt dazu eine doppelte Röhre, in deren inneren Teil Sauerstoff, in deren äußeren Wasserstoff geleitet wird, deren Gemisch an der Mündung beider Röhren entzündet wird. (*Daniell*scher Hahn.) Richtet man die Knallgasflamme, die an und für sich fast nichtleuchtend ist, gegen eine Kalk- (oder Zirkon-)platte, so erzielt man durch das Glühen des Kalkes ein sehr helles Licht, das *Drummond*sche Kalklicht. Eventuell kann man den Wasserstoff auch durch Leuchtgas ersetzen.

Die Halogene.

Fluor, Chlor, Brom, Jod.

§ 67. Die **Halogene** oder Salzbildner haben ihren Namen davon, daß ihre Verbindungen mit Metallen Salze darstellen. Dies rührt daher, daß ihre Wasserstoffverbindungen in wässeriger Lösung starke **Säuren** sind. Die Halogene sind gegen Wasserstoff einwertig, gegen Sauerstoff bis siebenwertig und untereinander nahe verwandt, nur F verhält sich abweichend.

Ihre Verwandtschaft zu Wasserstoff und den Metallen nimmt mit **steigendem Atomgewicht** ab, so daß sie beim **Fluor am stärksten**, beim Jod am **schwächsten** ist. Dies zeigt sich erstens in der **Beständigkeit** der Wasserstoffverbindungen: Fluorwasserstoff ist am beständigsten, Jodwasserstoff zerfällt beim Stehen allmählich unter Abscheidung von Jod; ferner darin, daß Chlor das Brom, Brom das Jod aus seinen Wasserstoff- und Metallverbindungen **verdrängt**. Umgekehrt **steigt** die Affinität zum **Sauerstoff** mit steigendem Atomgewicht, so daß hier die Jodverbindungen beständiger sind, als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen; Sauerstoffverbindungen des Fluors sind gar nicht bekannt. Das Fluor weicht in seinen Verbindungen am meisten ab; nach *Fajans*, weil das Fluoranion sehr wenig deformierbar ist (§ 39a). Infolgedessen ist HF eine viel schwächere Säure, die Fluoride der Erdalkalien sind unlöslich.

Fluor.

F: Atomgewicht 19, Molekulargewicht 38.

Historisches: Erst 1886 gelang es *Moissan*, das Fluor frei darzustellen. Alle früheren Versuche waren daran gescheitert, daß das Fluor eine zu große Verwandtschaft mit fast allen Körpern besitzt und sich deshalb mit ihnen verbindet, selbst noch bei sehr tiefen Temperaturen.

Vorkommen: Hauptsächlich im Fluorcalcium CaF_2, dem Flußspat. Ferner in Verbindung mit Natrium und Aluminium als Kryolith (Grönland). Fluorcalcium findet sich auch in den Knochen und Zähnen.

Darstellung: Durch Elektrolyse von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff.

Eigenschaften: Schwach gelbgrünes Gas, wurde unter Anwendung von siedendem Sauerstoff als Kühlmittel bei -187^0 verflüssigt.

Chemisches Verhalten: Verbindet sich schon im Dunkeln mit Wasserstoff, sogar noch bei -250^0. Ebenso mit Schwefel, Kohlenstoff usw., ferner schon in der Kälte mit allen Metallen außer Platin und Gold. Zersetzt Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff: $H_2O + F_2 = 2HF + O$.

Sauerstoffverbindungen des F sind nicht bekannt. Es ist also anscheinend nicht möglich, Fluor positiv aufzuladen (§ 37).

§ 68. Chlor.

Cl; Atomgewicht 35,5, Molekulargewicht 71.

Historisches: 1774 von *Scheele* entdeckt. 1810 durch *Humphrey Davy* als Element nachgewiesen.

Vorkommen: Nicht frei. In vielen Salzen: das wichtigste ist das Chlornatrium oder Kochsalz.

Darstellung: 1. durch Elektrolyse (aus Chloriden).

Technisch kommt die Elektrolyse der Alkalichloride, sowie von Zinkchlorid in Betracht, bei der Cl_2 als Nebenprodukt entsteht.

2. durch Oxydation aus Chlorwasserstoff.

$$2HCl + O = Cl_2 + H_2O.$$

Als oxydierende Mittel werden namentlich verwendet:

Salpetersäure (ein Gemisch von 3 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure, das sog. Königswasser, wirkt durch seinen Gehalt an freiem Chlor sehr energisch, löst z. B. Gold und Platin); ferner chlorsaures Kali, vor allem aber Braunstein, Mangan(4)oxyd MnO_2. Dies ist die gewöhnliche Darstellung des Chlors: Kochen von Braunstein mit Salzsäure (vgl. § 150). Sie geht nach folgender Reaktion vor sich: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$.

Technisch wichtig ist der sog. *Deacon*-Prozeß: Oxydation von HCl durch Luftsauerstoff bei hoher Temperatur mit CuO als Katalysator.

Eigenschaften: Gelbgrünes (χλωρὸς), sehr heftig riechendes, die Schleimhäute angreifendes Gas, das bei — 33,6° flüssig wird. Löst sich etwas in Wasser; die Lösung, die als Desinfektionsmittel benutzt wird, hat eine schwache Chlorwirkung und heißt Chlorwasser *(aq. chlori)*.

Chemisches Verhalten: Verbindet sich mit fast allen Elementen (nur N, O und den Edelgasen nicht); mit manchen, z. B. Antimon, Phosphor, erhitzten Metallen, unter Feuererscheinung. Zerstört organische Stoffe, entfärbt Farbstoffe, indem es bei Gegenwart von Wasser zunächst unterchlorige Säure HClO bildet, die dann unter Abgabe von aktivem Sauerstoff weiter zerfällt:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + ClOH \rightarrow HCl + O.$$

Ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor explodiert im Sonnenlicht (Chlorknallgas).

Anwendung: Wegen seiner heftigen Wirkung auf organische Stoffe als Desinficiens; Chlorkalk, der freies Chlor entwickelt, in Aborten, Chlorräucherungen in verseuchten Häusern, Chlorwasser als Augen- und Mundwasser. Ferner als Bleichmittel.

Nachweis: Chloride geben mit Silbernitrat einen weißen, in Ammoniak löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber: $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$.

§ 69. Brom.

Br; Atomgewicht 79,9, Molekulargewicht 159.

Historisches: 1826 von *Balard* in Meersalzmutterlaugen entdeckt.

Vorkommen: Nie frei; in vielen Salzen als Begleiter der Chlorverbindungen, aber in viel geringerer Menge, namentlich als Bromnatrium im Meerwasser (0,006 %) und als ständiger Begleiter der Kalisalze in den Abraumsalzen, den auf den Steinsalzschichten liegenden Salzen.

Im Tierreich findet es sich im Schneckenpurpur, dessen Farbstoff Dibromindigo ist, und in Korallen.

Darstellung: Aus dem Bromwasserstoff durch Braunstein ganz analog dem Chlor.

Man stellt bei dem Prozeß den Bromwasserstoff erst aus Bromnatrium und Schwefelsäure her und zerlegt ihn dann sofort.

$$NaBr + H_2SO_4 = HBr + NaHSO_4.$$
$$4HBr + MnO_2 = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O.$$

Man erhitzt also Bromnatrium mit Braunstein und Schwefelsäure. Technisch aus den Mutterlaugen der Kalisalzfabrikation durch Chlor.

Eigenschaften: Schwere, rotbraune Flüssigkeit von erstickendem Geruch, 3,19 mal so schwer als Wasser. Kp. 59°. Etwas löslich in Wasser (Bromwasser), leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff.

Verwendung: Als Desinficiens. Bromverbindungen als Beruhigungsmittel. Ferner in der Photographie (Bromsilber). In der Farbstofftechnik (Eosin).

Nachweis: Silbernitrat fällt gelblich-weißes Bromsilber, schwer löslich in Ammoniak. Bromverbindungen geben mit Chlorwasser Ausscheidung von Brom, das sich in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe löst.

§ 70. Jod.

J; Atomgewicht 126,9.

Historisches: Entdeckt von *B. Courtois* 1811 in der Asche von Algen.

Vorkommen: Im Meerwasser und in einigen Quellen, z. B. Kreuznach. In vielen Algen, aus deren Asche (Kelp. Varec) es gewonnen wird, und einigen Korallen und Schwämmen. In der Schilddrüse der Säugetiere als jodhaltiges Tyrosinderivat Thyroxin (s. Org. Chem.). Im Chilesalpeter als Natriumjodat $NaJO_3$, in einigen bituminösen Schiefern und spurenweise fast in jedem Steinsalz.

Darstellung: 1. Aus Jodnatrium mit Braunstein und Schwefelsäure.

2. Aus Jodnatrium und Chlor:

$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2.$$

Technische Gewinnung aus jodsaurem Natrium, das sich in den Mutterlaugen der Chilesalpeterfabrikation findet, durch Reduktion mittels $NaHSO_3$ zu freiem Jod.

Eigenschaften: Grauschwarze rhombische Kristalle von starkem Metallglanz und eigentümlichem chlorähnlichem Geruch. Färbt die Haut braun, wirkt schwach ätzend. Kp. 184°, wobei es sich in einen violetten Dampf verwandelt (ἰοειδής veilchenblau). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht (mit brauner Farbe) in Alkohol (*Tinctura Jodi*) und in Jodkaliumlösung (*Lugolsche Lösung*), ferner mit violetter Farbe in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Chemisches Verhalten: Reagiert ähnlich wie Chlor und Brom, aber viel schwächer. Bei über 800° zerfallen die Jodmoleküle in freie Atome; diese Dissoziation wird bei 1500° vollkommen (vgl. § 31) (*V. Meyer*). Vereinigt sich nur unvollkommen direkt mit H_2, da die Bildungswärme von HJ nur 1,6 Kal. beträgt. Vom festen Jod ausgehend ist sie sogar negativ (— 6,2 Kal.).

Verwendung: Sehr wichtiger Arzneistoff. Jod selbst als Tinct. Jodi gegen Hautleiden und als Antiseptikum; ferner als Jodkalium, vor allem gegen Syphilis; viele andere Jodverbindungen desgl. Ferner in der Photographie und Farbstofftechnik.

Nachweis: Zum Nachweis von Jodiden muß man das Jod erst in Freiheit setzen (z. B. mit Chlorwasser). Selbst Spuren von freiem Jod färben Stärkekleister blau. (Beim Er-

wärmen verschwindet die Farbe, kehrt aber beim Erkalten zurück.) Schwefelkohlenstoff wird durch Jod tief violett gefärbt.

Wasserstoffverbindungen der Halogene.

Sie sind alle in wässeriger Lösung starke Säuren. Sie entstehen entweder durch direkte Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff oder aus ihren Salzen durch Schwefelsäure.

§ 71. Fluorwasserstoff, Flußsäure, HF.

Darstellung: Aus dem Kalksalz, dem Flußspat CaF_2, durch Erwärmen mit Schwefelsäure:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

Eigenschaften: Bei niederer Temp. flüssig, Kp. $19{,}4^0$; darüber farbloses Gas, das an der Luft stark raucht und Feuchtigkeit anzieht, leicht löslich in Wasser zu der relativ schwachen Flußsäure. Bis 26^0 meist aus Molekülen H_2F_2 bestehend, aber schon bei 80^0 völlig aus HF.

Chemisches Verhalten: Löst fast alle Metalle, außer Blei, Gold, Platin. Greift Glas an, muß deshalb in Platin-, Blei- oder Kautschukgefäßen aufbewahrt werden. Heftig ätzend. Lösliche Fluoride sind sehr giftig und starke Antiseptica.

Verwendung: Zur Glasätzung. Man bedeckt das Glas mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin, graviert in dieses die Zeichnung ein und läßt dann Flußsäure darauf einwirken. Dadurch werden die freien Stellen geätzt.

Die Glasätzung mit Flußspat und Schwefelsäure war schon 1670 in Nürnberg bekannt.

§ 72. Chlorwasserstoff.

HCl; Molekulargewicht 36,5, Gasdichte 18,25.

Entsteht bei der direkten Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff, langsam im zerstreuten Tageslicht, im direkten Sonnenlicht unter Explosion (Chlorknallgas). Wasserstoff verbrennt in Chlorgas, und umgekehrt Chlor in Wasserstoff.

Darstellung: 1. Durch Erhitzen von Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure.

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4.$$

2. Durch Erhitzen einiger Metallchloride mit Wasserdampf. Technisch verwertet wird das in übergroßen Mengen vorhandene $MgCl_2$: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$.

3. Neuerdings viefach auch direkt aus H_2 und Cl_2, oder aus Cl_2 mit Wasserdampf (Kohle als Katalysator) bei 600°.

Eigenschaften: Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas von stechendem Geruch. Kp. — 83,7°, D = 1,269 (Luft = 1). Sehr leicht löslich in Wasser zu der sog. „Salzsäure" *(Acidum hydrochloricum)*.

Bei 110° und 760 mm Druck destilliert konstant eine wässerige Säure von ca. 20 % Gehalt über, die im Handel die sog. konzentrierte Salzsäure darstellt. Salzsäure ist eine der stärksten Säuren (§ 43).

Chemisches Verhalten: Die wässerige Salzsäure löst sehr viele Metalle, z. B. Zink, Eisen; nicht Silber, Gold, Platin.

Verwendung: Die wässerige Salzsäure, die bei dem *Leblanc*schen Sodaprozeß (§ 116) in großem Maßstabe als Nebenprodukt gewonnen wird, findet im technischen Betrieb ausgedehnte Verwendung. In der Medizin wird sie als Mittel zur Beförderung der Verdauung angewendet, da sie physiologisch im Magensaft vorkommt (ca. 0,2 %).

Bromwasserstoff, HBr.

Darstellung: 1) aus Wasserstoff und Brom bei Rotglut; 2) aus Phosphortribromid und Wasser:

$$PBr_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HBr.$$

Eigenschaften: Farbloses, stark rauchendes Gas. Leicht löslich in Wasser. Dissoziiert schon bei 800° stark in H und Br.

Jodwasserstoff, HJ.

Jod und Wasserstoff vereinigen sich langsam, leicht mit Platin als Katalysator.

Darstellung: Aus Phosphortrijodid und Wasser, auch aus Jod und Schwefelwasserstoff: $H_2S + J_2 = 2HJ + S$.

Eigenschaften: Farbloses, stark rauchendes Gas; leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung läßt sich zwar mit einem Gehalt von 57% HJ unzersetzt destillieren, zersetzt sich aber leicht an der Luft. HJ wirkt stark reduzierend. Die Reaktion $H + J = HJ$ ist im Gegensatz zu den anderen Halogenen schwach endotherm (§ 70). Infolgedessen zerfällt HJ leicht in H und J.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

§ 73. Fluorverbindungen sind unbekannt. Die Jodverbindungen sind beständiger als die Brom- und Chlorverbindungen. Man kennt je vier Oxydationsstufen, von denen drei säurebildend auftreten. In den Sauerstoffverbindungen sind die Halogene nicht nur einwertig, sondern von wechselnder Valenz, bis zur Siebenwertigkeit.

Chlormonoxyd Cl_2O. Aus Chlor und Quecksilberoxyd. Sehr unbeständig und explosiv. Ihm entspricht die Unterchlorige Säure HClO. Sie entsteht durch Einwirkung von Wasser (Hydrolyse) auf Chlor : $Cl_2 + H_2O = HCl + ClOH$, wenn man das HCl durch HgO bindet, ihre Salze demgemäß durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Basen in der Kälte, z. B. das Kaliumsalz: $2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$.

Die freie Säure, aber auch die Salze, zerfallen leicht unter Abgabe freien Sauerstoffes, so daß sie stark oxydierend wirken. Die oxydierende Wirkung von Chlor beruht auf der vorübergehenden Bildung von ClOH.

Chlorige Säure $HClO_2$ entsteht aus ClO_2, z. B. die Alkalisalze durch Kalilauge neben Chloraten.

Chlordioxyd ClO_2. Entsteht aus chlorsaurem Kalium, $KClO_3$, durch Oxalsäure. Sehr explosiv. Bildet keine Salze. In wäss. Lösung zur Aufschließung von Holz (Zellstoff, s. Org. Ch.) verwendet.

Chlorsäure $HClO_3 = ClO_2OH$. Aus ihrem Bariumsalz durch Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen. Wirkt sehr stark oxydierend, entzündet z. B. Papier, Alkohol, Schwefel. Ihre Salze (Chlorate) entstehen durch Einleiten von Chlor in die heißen, konzentrierten Lösungen von

Basen und bei der Elektrolyse z. B. von NaCl unter bestimmten Vorkehrungen.

Überchlorsäure $HClO_4$. Aus den Salzen durch Destillation mit konz. Schwefelsäure bei 50—70 mm Druck, die Salze durch Erhitzen der Chlorate. Stark ätzende, explosive Flüssigkeit, in wäss. Lösung aber durchaus beständig, nicht oxydierend, da sie auch im freien Zustande komplex gebunden ist $[ClO_4]'H^{\cdot}$, sehr starke Säure. Ihr Anhydrid ist das Chlorheptoxyd Cl_2O_7.

Ähnlich sind die Brom- und Jodverbindungen, doch sind nicht alle entsprechenden bekannt. Jodsäure entsteht direkt aus Jod durch Oxydation mit Salpetersäure.

§ 74. Sauerstoff (Oxygenium).

O; Atomgewicht 16. Molekulargewicht 32.

Historisches: Von *Scheele* (1773) und gleichzeitig von *Priestley* als besonderer Stoff („Feuerluft") erkannt. Doch erst *Lavoisier* studierte ihn genauer (1774—1781) und stellte seine große Wichtigkeit als Bestandteil des Wassers und seine Rolle bei der Atmung fest.

Vorkommen: Der Sauerstoff ist das verbreitetste aller Elemente, ca. 50 % des Gesamtgewichtes der Stoffe an der Erdoberfläche. Er bildet einen wesentlichen Bestandteil der Luft und des Wassers sowie der meisten mineralischen und organischen Stoffe.

Darstellung: 1. Aus Quecksilberoxyd durch Erhitzen auf 400° (historische Darstellung): $HgO = Hg + O$.

2. Aus chlorsaurem Kalium durch Erhitzen (gewöhnliche Darstellung):

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

bei stärkerem Erhitzen: $KClO_4 = KCl + 2O_2$.

3. Die fabrikmäßige Darstellung von Sauerstoff geschieht jetzt meist durch Elektrolyse von saurem oder alkalischem Wasser oder durch fraktionierte Destillation von verflüssigter Luft, bei der Stickstoff abdestilliert und ein noch etwas unreiner Sauerstoff zurückbleibt *(v. Linde)*.

Ein anderes Verfahren siehe bei Barium. Er kommt in Stahlflaschen komprimiert in den Handel.

Eigenschaften: Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Wenig löslich in Wasser.

Kritische Temperatur (§ 65) — 119°. Flüssiger Sauerstoff siedet unter dem Druck einer Atmosphäre bei — 183°.

Chemisches Verhalten: Der Sauerstoff geht mit allen Elementen, außer den Edelgasen, Radium und Fluor, Verbindungen ein; mit den meisten läßt er sich direkt, und zwar häufig unter Licht- und Wärmeerscheinungen, vereinigen: die Stoffe verbrennen im Sauerstoff. Da die Luft ca. 21 % Sauerstoff enthält, so gehen diese Verbrennungserscheinungen vielfach, wenn auch mit geringerer Intensität, auch an der Luft vor sich. Andere „Verbrennungs"vorgänge vollziehen sich ohne starkes Erwärmen, das Eisen verbindet sich z. B. an feuchter Luft mit Sauerstoff, es rostet; dann spricht man von langsamer Oxydation. Auch der tierische Stoffwechsel ist ein solcher langsamer Oxydationsprozeß, zu dem der nötige Sauerstoff durch die Atmung aufgenommen wird. (Näh. in meinem Grundriß der Biochemie, V. Aufl. Leipzig 1925.) Die Oxyde der Metalle bilden meist durch Wasseraufnahme Hydroxyde, die Basen sind. Die Sauerstoffverbindungen der Metalloïde bilden meist Säuren.

Die starken Affinitäten des Sauerstoffatomes zeigen sich in seiner Neigung zu Nebenvalenzbindungen, so daß man ihn bei primitiverer Betrachtung für „vierwertig" ansah; er bildet dann komplexe Basen, die Oxoniumbasen, namentlich wenn O in organischen Ringen steht (s. Org. Ch.). Dies zeigt sich aber in einfachster Form schon am Wasser, das mit starken Säuren als komplexes Kation $[H_3O]^{\cdot}$ reagiert.

Verwendung: Zur Erzeugung sehr heißer Flammen (Knallgasgebläse § 66, auch mit Leuchtgas oder Acetylen); zur künstlichen Atmung bei Tauchern und Luftschiffern für große Höhen.

Ozon.

§ 75. M. *van Marum* beobachtete 1785, daß, wenn durch eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre ein elektrischer

Funke schlägt, eine Veränderung des Sauerstoffs mit eigentümlichem Geruch vor sich geht. Diesen auch beim Entladen elektrischer Batterien zu beobachtenden „elektrischen Geruch" führte 1840 Chr. F. *Schönbein* auf eine besondere Gasart zurück, die er Ozon [ὄζειν = riechen] nannte. Ganz rein erhielt es erst *Riesenfeld* 1922. Es bildet eine eigentümliche Modifikation des Sauerstoffs, unterscheidet sich nämlich in seiner chemischen Natur dadurch vom Sauerstoff, daß sein Molekül aus drei Atomen besteht; es hat also die Formel

$$\begin{array}{c} O-O \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array} \text{ oder } O=O=O\text{, also } O_3\text{, und das Mol.-G. 48.}$$

Ozon ist ein blaues Gas vom Kp. — 112,3°. Spez. Gew. = 1,78. Es ist im Gegensatz zum Sauerstoff stark riechend und hat sehr energisch oxydierende Eigenschaften, weil es sehr leicht ein aktives Sauerstoffatom abgibt.

Es entsteht bei der Einwirkung von Sauerstoff auf manche Stoffe, z. B. Phosphor und Terpentinöl, sowie durch die Einwirkung dunkler Strahlung auf Sauerstoff (elektrische Entladungen, Kathodenstrahlen, β-Strahlen usw.). Zur Herstellung im großen wird die elektrische Entladung benutzt. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Wärmeabgabe (29,6 Kal. pro Mol) in gewöhnlichen Sauerstoff.

Es findet sich in Spuren in der Luft, namentlich nach dem Regen, und spielt als bakterientötendes Mittel in der Atmosphäre eine Rolle. Es wird neuerdings auch zur künstlichen Sterilisierung von Milch und zur Reinigung von Trinkwasser angewendet.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

Es gibt deren zwei, das Wasser H_2O und das Wasserstoffperoxyd H_2O_2.

§ 76. Wasser.

H_2O; Molekulargewicht 18, Gasdichte 9.

Historisches: Der erste, der Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff darstellte, war *Cavendish*, 1781. Die quanti-

tative Zusammensetzung des Wassers gab zuerst *Lavoisier* an. Die genauen Zahlen rühren von *Berzelius* her.

Darstellung: Chemisch reines Wasser erhält man durch Destillation des gewöhnlichen Wassers, das Salze aufgelöst enthält: destilliertes Wasser *(aqua destillata)*.

Es enthält immer noch geringe Mengen von Verunreinigungen, namentlich CO_2. Absolut reines Wasser ist sehr mühselig durch wiederholte Destillation aus silbernen Gefäßen zu erhalten.

Eigenschaften: Das Wasser spielt seine große Rolle in der Natur in allen drei Aggregatzuständen, als Eis, Wasser und Dampf. Es dient uns als Einheitskörper für viele physikalische Konstanten. Sein Schmelzpunkt (F.) ist gleich 0^0, sein Siedepunkt (Kp.) gleich 100^0 C gesetzt. Sein spezifisches Gewicht, seine spezifische Wärme sind als Einheit genommen. 1 ccm Wasser bei 4^0 ist die Gewichtseinheit = 1 Gramm.

Die größte Dichte hat das Wasser bei 4^0. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur ist sie geringer. Auch das feste Wasser (Eis) hat ein geringeres spez. Gewicht als flüssiges Wasser (natürlicher Schutz vor dem Ausfrieren der Gewässer, weil sich eine schützende Eisdecke zuerst an der Oberfläche bildet). Es verhalten sich die spezifischen Gewichte von Eis und Wasser ca. wie 9:10. Schmelzwärme pro kg = 79,2 Kal. Die kritische Temperatur ist $= 365^0$; sein Dampfdruck bei dieser Temperatur, der kritische Druck, 195,5 Atmosphären. Die Verdampfungswärme pro kg 539 Kal.

Chemisches Verhalten: Das Wasser besteht in flüssigem Zustande nahe 0^0 vorwiegend aus Doppelmolekülen H_4O_2. Es ist ein chemisch indifferenter Körper, d. h. weder Base noch Säure, doch ist es nicht gänzlich undissoziiert. Es enthält aber erst auf 10 Millionen Liter 1 gr-Ion $H^{\cdot}$ resp. OH'. Es löst viele Stoffe in bestimmten Verhältnissen, z. B. Salze. Gase lösen sich auch vielfach in Wasser. Diesen Vorgang nennt man „Absorption“. Die Menge des in der Einheit gelösten Gases, die von Temperatur und Druck abhängig ist, ist der Absorptionskoeffizient. Manche Flüssigkeiten sind in jedem Ver-

hältnis mit Wasser mischbar, z.B. Alkohol, Schwefelsäure, andere sind auch nur in bestimmten Verhältnissen in Wasser löslich, z. B. Äther in 10 Teilen Wasser, andere wie z. B. Öle, ganz unlöslich. Manche Stoffe, z. B. Natrium, zersetzen das Wasser, indem sie daraus Wasserstoff frei machen; andere erst beim Erhitzen, z. B. Eisen. Chlor zersetzt Wasser im Sonnenlicht, macht aber Sauerstoff daraus frei: $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$.

Wasser spielt bei allen Ionenreaktionen mit, indem es sich an die Ionen bindet, diese „hydratisiert". So hat z. B. wässrige Salzsäure die richtigere Formel $Cl' \cdot [H_3O]^{\cdot}$. Weil es von den Ionen gebunden wird, tritt es auch vielfach „koordinativ gebunden" (§ 36) in die verschiedensten Komplexe ein. So gibt es z. B. Salze von sog. Orthosäuren, in denen H_2O an den Kern tritt, z. B. $SnO_2 + 4H_2O = [Sn(OH)_6]H_2$, weiter die sog. Aquosalze, z. B. $[(Cl)_4Pt(H_2O)_2]K_2$; und schließlich ist auch in den sog. Hydraten der Säuren einerseits, in Kristallen als Kristallwasser andererseits das Wasser tatsächlich chemisch koordinativ gebunden *(A. Werner)*.

Das natürliche Wasser.

Das reinste Wasser ist das Regen- und Schneewasser, das etwas Luft und Kohlensäure, aber nur Spuren fester Körper enthält.

Grundwasser, sowie das daraus entstehende Fluß- und Quellwasser enthalten 0,1—2,0 % feste Bestandteile. Wasser, das viele Kalksalze enthält, nennt man hartes Wasser; weiches Wasser enthält nur wenig Kalk (Wasser-Enthärtung). In manchen Wässern sind entweder besonders reichlich feste Körper oder solche besonderer Art enthalten, z. B. Magnesiumsulfat, Arsen, Jod, Eisen. Derartige zu Heilzwecken verwandte Wässer heißen Mineralwässer. Viele Quellen enthalten auch Helium bezw. Emanation. Meerwasser enthält ca. 3,5 % feste Stoffe, darunter 2,7 % Kochsalz.

Von den festen Partikeln, Sand, Pflanzenresten, Bakterien usw., wird das Wasser durch Filtration über Sand usw. befreit: geklärt. Von den gelösten Stoffen wird es durch Destillation getrennt. Wasser-Enteisenung s. § 152.

§ 77. **Hydroperoxyd,** Wasserstoffperoxyd H_2O_2 (*Thénard* 1818.)

Vorkommen: In geringer Menge in der Luft und atmosphärischen Niederschlägen.

Darstellung: Aus Bariumperoxyd und Schwefelsäure. $BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$.

Eigenschaften: Wasserhelle, dicke Flüssigkeit, mischbar mit Wasser. F. = — 2°; Kp. (bei 47 mm Druck) + 80°. Ziemlich leicht zersetzlich.

Chemisches Verhalten: Es ist ein Peroxyd des Wasserstoffes und hat die für alle Peroxyde geltende Struktur H — O — O — H. Es zerfällt leicht unter Abgabe von 23 Kal. in Wasser und aktives O. Deshalb wirkt es ziemlich stark oxydierend, z. B. auf Arsen, auf Schwefelmetalle usw.

Zuweilen indessen, z. B. auf Oxyde des Silbers und Goldes, reduzierend, indem es molekulares O_2 entwickelt und die Oxyde zu Metallen reduziert:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Es ist eine schwache Säure, die mit Metallen Salze, nämlich deren Peroxyde, bildet.

Es wird durch kolloide Metalle und ein in allen lebenden Geweben und zellhaltigen Säften (Blut, Milch usw.) vorkommendes Enzym, Katalase, in H_2O und O_2 gespalten, was darauf schließen läßt, daß H_2O_2 bei der physiologischen Oxydation in der Zelle entsteht, als ein — allerdings unfaßbares — Zwischenprodukt (*H. Wieland*).

Verwendung: Sie beruht auf der Oxydation, so z. B. in der Analyse und Technik, sowie zum Hellfärben der Haare. Es ist deswegen auch ein energisches Desinficiens, das um so brauchbarer ist, als es keine event. nachwirkend giftigen Rückstände hinterläßt. So kann es als Konservierungsmittel z. B. für Milch benutzt werden. Ferner als Munddesinficiens. Hier wirkt besonders günstig die starke Schaumbildung bei seiner Zersetzung durch den Speichel, da infolgedessen die oxydierende Wirkung sich überall hin verbreitet. Es kommt in 30 %iger Lösung als Perhydrol in den Handel.

§ 78. Schwefel.

S; Atomgew. 32, Mol.-Gew. (bei über 900° C) 64.

Seit uralten Zeiten bekannt.

Vorkommen: In freiem Zustande (gediegen) in vulkanischen Gegenden, z. B. Sizilien, Texas, Mexiko. Ferner in sehr vielen Mineralien (Erzen). Seine natürlich vorkommenden Metallverbindungen heißen meist Kiese, Glanze, oder Blenden, z. B. Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende.

Auch die Eiweißstoffe enthalten eine schwefelhaltige Substanz, das Cystin, so daß Schwefel ein unentbehrlicher Bestandteil der lebenden Substanz ist. Eine cystinhaltige Verbindung ist der in jeder Zelle vorkommende Atmungsstoff Glutathion, wahrscheinlich auch das Insulin (s. m. Grundriß der Biochemie).

Unsere einheimischen Vorräte an schwefelhaltigen Erzen sind relativ geringfügig, so daß wir Schwefel und Erze in großem Umfange zur Darstellung der technisch sehr viel gebrauchten Schwefelsäure einführen mußten. Während des Krieges haben wir gelernt, die reichlich vorhandenen Sulfate des Ca und Mg zur Gewinnung von SO_2 resp. H_2SO_4 heranzuziehen.

Darstellung: Der natürlich vorkommende Schwefel wird zur Reinigung mehrmals destilliert und dann in Stangen gegossen (Stangenschwefel), oder, indem die Schwefeldämpfe sehr rasch abgekühlt werden, als feines Pulver, Schwefelblumen (*Flores Sulfuris*) erhalten. Ferner wird Schwefel technisch hergestellt aus H_2S durch Oxydation mit Luft bei Rotglut, oder durch SO_2 (§ 80).

Eigenschaften: Der Schwefel tritt in mehreren allotropen Modifikationen auf, die mit der wechselnden Molgröße zusammenhängen.

Es gibt erstens zwei kristallisierte Modifikationen, die beide in CS_2-Lösung die Molgröße S_8 zeigen. Wenn man S erwärmt, schmilzt er bei 114° und geht beim Erstarren oberhalb 95° in eine monokline prismatische Kristallform über. Diese geht aber beim weiteren Abkühlen in eine rhombische über, und zwar unter Energieabgabe (640 g-cal. pro Mol),

Diese entsteht also stets unter 95⁰, z. B. beim Abscheiden des S aus Lösungsmitteln (CS_2). Über 95⁰ gehen die Kristalle in die prismatischen über. Erhitzt man geschmolzenen S weiter, so wird er bei 170⁰ ganz zähflüssig, bei 400⁰ wieder dünn, und bleibt beim schnellen Abkühlen amorph, ebenso beim Destillieren und schneller Abkühlung (Schwefelblumen). Dieser S ist unlöslich in CS_2 und besteht aus mehreren Formen von der Molgröße S_4—S_6. Bei dem Kp. 445⁰ besteht das Molekül aus 6 Atomen, erst bei 900⁰ aus 2 Atomen.

Die Schwefelmilch entsteht aus Kaliumpolysulfid durch Salzsäure und stellt Schwefel als sehr feines, amorphes Pulver dar *(Lac Sulfuris)*. Auch kolloidaler, in Wasser löslicher S kann erhalten werden.

Der Schwefel ist von gelber Farbe, hart und spröde. Unlöslich in Wasser, löslich besonders leicht in Schwefelkohlenstoff.

Chemisches Verhalten: Ähnlich dem Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit vielen Elementen. Zum Unterschied vom Sauerstoff ladet er sich aber leicht positiv auf, bildet Oxyde vom 4- und 6-wertigen S. So verbrennt er unter starker Energieabgabe an der Luft zu Schwefeldioxyd.

Verwendung: Schwefelmilch als Bestandteil von Salben und Seifen gegen Hautleiden. Zu Streichhölzern (s. a. Phosphor), zur Vulkanisierung des Kautschuks, zur Herstellung von Ultramarin und organischen Schwefelfarbstoffen, vor allem aber zu Schießpulver (s. § 117) und zur Darstellung von SO_2.

Eine sehr eigenartige Anpassung ist die Tatsache, daß einige Bakterien (Beggiatoa) H_2S oxydieren, Schwefel in ihren Zellen aufspeichern und ihn durch vitale Oxydation zu Schwefelsäure als Energiequelle benutzen.

§ 79. Schwefelwasserstoff.

H_2S; Molekulargewicht 34, Gasdichte 17.

Vorkommen: In vulkanischen Gasen und Mineralquellen (Aachen, Leuk usw.), in denen er aus Gips entsteht. Entsteht bei Fäulnis von Eiweißstoffen.

Darstellung: Einwirkung von Säuren auf Schwefelmetalle, z. B. aus Schwefeleisen und Salzsäure:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Technisch (zur Darstellung von Schwefel) aus Calciumsulfid CaS durch CO_2: $CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$; oder durch $MgCl_2$ und Wasser (wobei als Zwischenprodukt HCl entsteht): $CaS + MgCl_2 + H_2O = H_2S + CaCl_2 + MgO$.

Eigenschaften: Farbloses, heftig nach faulen Eiern riechendes Gas, giftig. Löslich in Wasser (Schwefelwasserstoffwasser).

Chemisches Verhalten: Es ist brennbar zu Wasser und Schwefeldioxyd: $H_2S + 3O = H_2O + SO_2$.

Schwache Säure, gibt deshalb mit starken Alkalien Salze und fällt aus Metallsalzlösungen die Sulfide aus. Wird durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Chlor, leicht unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Nachweis: Papier, das mit Bleiessig getränkt ist, wird schwarz gefärbt (Bildung von Schwefelblei).

Außer H_2S existieren noch Verbindungen H_2S_2, H_2S_3 und wahrscheinlich noch höhere Wasserstoffpolysulfide.

Mit Chlor gibt der Schwefel Verbindungen wie S_2Cl_2, SCl_4. S_2Cl_2, direkt aus S und Cl_2, löst reichlich Schwefel und wird bei der Vulkanisierung des Kautschuks benutzt.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

§ 80. Der Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu zwei Oxyden, Dioxyd und Trioxyd, jedoch leiten sich die Säuren fast alle von demselben zweiwertigen Komplex $[SO_2]$ ab; strittig ist aber, ob in diesem S 6-wertig ist, also $= S \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!= O}{\diagdown\!\!\!= O}$ oder vierwertig $= S \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}$ (O—O verbunden).

Oxyde des Schwefels:	**Säuren des Schwefels:**
	H_2SO_2 Sulfoxylsäure
	$H_2S_2O_3$ **Thioschwefelsäure**
	$H_2S_2O_4$ Unterschweflige Säure

SO_2 **Schwefeldioxyd**	→	H_2SO_3 **Schweflige Säure**
SO_3 **Schwefeltrioxyd**	→	H_2SO_4 **Schwefelsäure**
		$H_2S_2O_7$ Pyroschwefelsäure
		$H_2S_2O_6$ Dithionsäure
		$H_2S_3O_6$ Trithionsäure
		$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure
		$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure
		$H_2S_6O_6$ Hexathionsäure
Schwefelperoxyd S_2O_7		$H_2S_2O_8$ Überschwefelsäure
		H_2SO_5 Carosche Säure, Sulfopersäure.

Schwefeldioxyd SO_2.

Vorkommen: In Vulkangasen.

Darstellung: Durch Verbrennen von Schwefel an der Luft. Ferner beim Erhitzen von Schwefelmetallen, hauptsächlich Eisenkies, an der Luft (Rösten), oder aus Sulfaten, z. B. $MgSO_4$ oder $CaSO_4$ durch Reduktion mit Kohle.

Seine Darstellung findet in der Technik in großem Umfange statt, weil das Schwefeldioxyd das Ausgangsmaterial für die Bereitung der äußerst wichtigen Schwefelsäure ist. Das neueste Verfahren des J. G. Farbenindustrie verwendet Gips und Kohle mit Zusatz von Kieselsäure und Ton, so daß der Rückstand ohne weiteres als Zement zu benutzen ist.

Eigenschaften: Farbloses, stark zum Husten reizendes Gas. Kp. — 10⁰. F. = — 73⁰. Leicht löslich in Wasser.

Chemisches Verhalten: Das Schwefeldioxyd nimmt bei Gegenwart von Wasser, als schweflige Säure, leicht noch ein Atom O auf. Deshalb wirkt es reduzierend. So entfärbt es z. B. Jodlösung, indem es das Jod zu Jodwasserstoff reduziert:

$$SO_2 + 2H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Es entfärbt auch organische Farbstoffe. Es ist ein stark fäulniswidriges Mittel; man benutzt es z. B. zum Desin-

fizieren der Weinfässer (Schwefeln), indem man in dem feuchten Fasse Schwefel verbrennt. Es zerstört auch den z. B. bei der Fäulnis tierischer Stoffe oder aus Schwefelmetallen sich entwickelnden Schwefelwasserstoff:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S,$$

indem sich Schwefel abscheidet. Auf diese Weise sind vermutlich die großen Schwefelablagerungen in der Nähe der Vulkane entstanden. Flüssiges SO_2 dient zur Extraktion von Fetten usw., sowie zur Reinigung des rohen Erdöls (s. Org. Ch.).

Schweflige Säure in Form ihres sauren Ca-Salzes ist sehr wichtig zur Herstellung von Zellstoff (aus Holz usw.), da sie die inkrustierenden Substanzen löst, die reine Zellulose nicht.

Mit Chlor vereinigt sich SO_2 zu Sulfurylchlorid SO_2Cl_2. Es tauscht auch ein Atom O gegen Cl_2 aus und bildet Thionylchlorid $SOCl_2$.

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds enthält neben vorwiegend einem Hydrat SO_2, $7H_2O$ auch die sonst nur in ihren Salzen bekannte **Schweflige Säure** H_2SO_3. Die schweflige Säure ist zweibasisch; sie bildet deshalb zwei Reihen von Salzen: primäre (saure) und sekundäre (neutrale) Sulfite.

$$\left.\begin{array}{ll} KHSO_3 & \text{saures} \\ K_2SO_3 & \text{neutrales} \end{array}\right\} \text{Kaliumsulfit.}$$

Die Struktur der schwefl. S. ist zweifelhaft, so lange die des Restes $[SO_2]$ zweifelhaft ist, s. o. Die sauren Salze haben die Struktur $O_2S\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown H \end{matrix}$, die Säure selbst schreibt man am besten koordinativ $[S(O_3)]H_2$.

Schwefeltrioxyd SO_3.

§ 81. Anhydrid der Schwefelsäure H_2SO_4. Entsteht aus SO_2 durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff.

Wird dargestellt durch Erhitzen von wasserfreiem Ferrisulfat: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ oder aus dem Dioxyd (s. u.).

Prismen, F. 17°. Kp. 46°. Die Flüssigkeit raucht an der Luft und zieht begierig Wasser an, mit dem sie sich zu Schwe-

felsäure verbindet. Bei etwa 1000° zerfällt es in $SO_2 + O$. Das Handelsprodukt hat die doppelte Molgröße S_2O_6 und ist bei gewöhnl. Temp. fest.

Schwefelsäure H_2SO_4.

§ 82. Schon den arabischen Chemikern bekannt, durch Glühen von Eisenvitriol erhielt *Basilius Valentinus* 1450 die „rauchende Schwefelsäure“ (s. u.). Wegen ihrer ausgedehnten technischen Verwendung die wichtigste aller Säuren (s. u.).

Eigenschaften: In reinem Zustande dicke, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,84, Kp. 338°. Die bei dieser Temperatur destillierende Säure enthält noch immer 1,5 % Wasser. Ganz wasserfrei erhält man die Schwefelsäure in Kristallen, wenn man die gewöhnliche 98 %ige auf — 30° abkühlt. F. 10,5°.

Sie ist sehr hygroskopisch, d. h. wassergierig und wirkt heftig ätzend, weil sie den Geweben Wasser entzieht. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältnis unter starker Erwärmung (pro Mol 18 k-Kal.), deshalb beim Mischen Vorsicht nötig. Man gieße stets Schwefelsäure in Wasser, nie Wasser in konzentrierte Schwefelsäure.

Chemisches Verhalten: Infolge ihrer großen Verwandtschaft zum Wasser wirkt die Schwefelsäure sehr energisch auf viele Körper. Organische Stoffe verkohlt sie, z. B. Zucker. Sie ist zweibasisch, d. h. sie bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale Sulfate. Ihre Struktur ist nach *Hantzsch* schon im freien Zustande, nicht nur wie sonst in den Salzen, die der Komplexsäure $[S(O_4)] H_2$.

Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure, die schon in N/10 Lösung fast vollständig, allerdings zunächst nur nach $HSO_4' + H^{\cdot}$ dissoziiert ist.

Nachweis: Durch die Unlöslichkeit ihres Baryumsalzes in Wasser und Säuren (Fällung mit Chlorbaryum).

Darstellung: Schwefelsäure und ihre sehr wichtigen Salze, insbesondere Ammonsulfat, wurden vor dem Weltkriege in großem Umfange aus ausländischen

Erzen hergestellt (Pyrite usw., besonders aus Spanien). Infolgedessen war unsere Herstellung nach dem Abschneiden der Rohmaterialzufuhr im Kriege stark eingeengt. Der Arbeit unserer Chemiker gelang es aber, einheimische Quellen in großem Umfange durch neue Verfahren nutzbar zu machen.

Für die freie Schw. ist Schwefeldioxyd das Ausgangsmaterial, und um dessen Beschaffung handelt es sich auch zum Teil bei den neuen Verfahren. So gibt es Verfahren, aus dem im Inlande verfügbaren Gips $CaSO_4$, sowie aus dem in sehr großen Mengen vorkommenden Magnesiumsulfat (s. o) durch Reduktion mit Kohle SO_2 herzustellen. Andererseits kann man aus Gips direkt Ammonsulfat (§ 121) herstellen, ebenso aus Kohlengas.

Die moderne Herstellung von H_2SO_4 aus SO_2 geschieht im Großbetriebe durch das sogenannte Kontaktverfahren (*Knietsch* 1901). Man leitet ein Gemenge von SO_2, Luft und Wasserdampf bei 400 bis 500° über platinierte Tonkugeln. Durch die katalytische (§ 31) Wirkung des Platins wird das SO_2 zu SO_3 oxydiert. Auch Eisenoxyd ist — weniger gut — brauchbar, ferner Silbervanadat. Bei höherer Temperatur wird durch Zerfall des SO_3 die Reaktion unvollständig (bewegliches Gleichgewicht § 57). SO_3, das Anhydrid der Schwefelsäure, wird dann in konz. Schwefelsäure aufgefangen. Dieses Produkt ist die rauchende Schw. der Technik (s. u.), die man dann mit Wasser verdünnen kann.

Neben diesem Verfahren ist aber die historische Gewinnung im **Bleikammerprozeß** für die Gewinnung verdünnter Schwefelsäure heute noch allein im Gebrauch.

SO_2 wird mit Luft vermischt in große aus Bleiplatten gebaute Kammern geleitet. Dort tritt es mit Salpetersäure und Wasserdampf in Berührung. Die Salpetersäure resp. Stickstoffdioxyd NO_2 oxydieren das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure und werden dabei selbst zu Stickoxyd reduziert, das durch Luft und Wasserdampf wieder zu Salpetersäure resp. NO_2 wird, so daß theoretisch unbegrenzte Mengen SO_2 in Schwefelsäure übergeführt werden könnten, ohne daß die Salpetersäure er-

neuert zu werden brauchte (s. u.); in den Bleikammern findet sich eine Schwefelsäure von ca. 60%, im *Glover*turm (s. u.) von etwa 70%, die dann durch Eindampfen in Blei- und weiterhin in Platinpfannen oder durch Herabrieseln über erhitzte Lava (*Gaillard*türme) weiter konzentriert werden kann.

Der chemische Vorgang dieses Prozesses ist vielleicht ein sehr komplizierter. Am einfachsten läßt er sich folgendermaßen darstellen:

Stickstoffdioxyd oxydiert das Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser (also schweflige Säure) zu Schwefelsäure: $H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO$.

Das Stickoxyd NO wird durch Luft wieder zu NO_2 oxydiert: $2NO + O_2 = 2NO_2$. Doch treten wahrscheinlich allerlei Zwischenprodukte auf. Diese werden aber bei normalem Betriebe nicht gefunden, da sie sofort wieder zerstört werden.

Enthalten die Bleikammern nicht genügend Wasserdampf, so entstehen die sog. Bleikammerkristalle, die ihrer chemischen Natur nach Nitrosylschwefelsäure sind und durch Wasser in Schwefelsäure übergehen. Diese ist als das wichtigste Zwischenprodukt anzusehen; wahrscheinlich entsteht sie über ein Additionsprodukt $(SO_3)_2NO$.

$$O_2S <^{O.NO}_{OH}$$

Die Salpetersäure wird allmählich verbraucht, weil sie z. T. weiter reduziert wird, z. B. zu N_2, der entweicht. Die außerdem entweichenden wertvollen Gase (NO und NO_2) werden wieder nutzbar gemacht, indem man sie durch einen Turm leitet, in dem Schwefelsäure herabrieselt (*Gay-Lussac*-Turm). Diese nimmt sie auf und wird im *Glover*turm, der zwischen den Ofen, in dem SO_2 gebildet wird, und die Bleikammern geschaltet ist, mit den zuströmenden heißen Gasen in Berührung gebracht, wobei die nitrosen Gase wieder frei werden und in die Bleikammern zurückkehren.

Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$. Entzieht man 2 Mol. Schwefelsäure ein Mol. Wasser, so entsteht ein unvollkommenes Anhydrid der Schwefelsäure, eine koordinative Verbindung von SO_3 und H_2SO_4, also $[O_3S(SO_4)]H_2$, als zweibasische

Säure, ebenso direkt durch Vereinigung von 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid SO_3 mit 1 Mol. Schwefelsäure. Sie ist der einfachste Typus der komplexen Säuren. Sie ist in der sog. **„rauchenden Schwefelsäure“** enthalten, die durch Erhitzen von trockenem Eisenvitriol $FeSO_4$ oder durch Mischung von Kontakt-SO_3 mit Schwefelsäure erhalten und technisch viel verwendet wird (Oleum mit 70% SO_3). Dieses ist bei gew. Temp. fest, bei anderem Gehalt flüssig, an der Luft stark rauchend (Vitriol-Öl).

Technische Verwendung. Die Schwefelsäure ist einer der allerwichtigsten technischen Stoffe, deren Verbrauch ebenso zahlenmäßig groß wie vielseitig ist. Ihre wichtigsten Anwendungsgebiete sind folgende: sie wird überall da gebraucht, wo man Nitrokörper darstellen will (vergl. Org. Chemie). Also in der Farbstofftechnik, in der Herstellung der Sprengstoffe Nitroglyzerin, Nitrozellulose (Schießbaumwolle, Kollodium), der Nitrotoluole und der Pikrinsäure, sowie zur Herstellung pharmaceutisch wichtiger Stoffe. Ferner zur Herstellung von Ammonsulfat, das, ob aus Gaswässern oder synthetisch hergestellt, eines unserer wichtigsten Düngemittel ist. Endlich zur Aufschließung der natürlich vorkommenden Rohphosphate, die dann als Superphosphate ebenfalls unentbehrliche Düngemittel sind. Ferner zur Herstellung der ebenfalls wieder in der Farbstofftechnik und Heilkunde wichtigen Sulfosäuren. Endlich sei erwähnt noch die Herstellung von Bariumsulfat, das als Blanc fixe, Permanentweiß usw. eine vielgebrauchte Malerfarbe ist. Doch sind dies natürlich nur die allerwichtigsten Anwendungsgebiete. Die Herstellung von Schwefelsäure betrug im Jahre 1922 in den Hauptgebieten Deutschland, England, U. S. A. fast 9 Mill. T.

§ 83. **Thioschwefelsäure** $H_2S_2O_3$, häufig fälschlich unterschweflige Säure genannt, kann als Schwefelsäure betrachtet werden, in der ein Hydroxyl OH durch das gleichwertige Radikal SH ersetzt ist. Ihre Konstitution ist also:

$$O_2S < \begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}.$$

Sie ist nur in ihren Salzen bekannt. Natriumthiosulfat, das technische Verwendung, z. B. in der Photographie findet, entsteht durch Kochen von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel: $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$.

Unterschweflige Säure $H_2S_2O_4$, frei nicht bekannt, da sie sofort in $H_2SO_3 + S$ zerfällt. Na-Salz durch Reduktion von Na-Bisulfit mit Zink, oder aus $Na + SO_2$; stark reduzierend, Salze in der Färberei verwendet, da sie die Farbstoffe zu löslichen Stoffen reduzieren, die sich dann an der Luft wieder oxydieren (Küpenfärberei, s. org. Ch.). Ebenso wird das Rongalit benutzt, das aus dem Na-Salz durch Formaldehyd entsteht. Es ist das Na-Salz der Formaldehyd-Sulfoxylsäure: $CH_2O \cdot SO_2HNa$.

Die übrigen Säuren des Schwefels sind von untergeordneter Bedeutung. Salze der Tetrathionsäure entstehen quantitativ aus Thiosulfaten durch Oxydation mit Jod, worauf die wichtige maßanalytische Methode der Jodometrie beruht:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Die Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$, die Sulfopersäure H_2SO_5, und ihre Salze (Persulfate) wirken stark oxydierend, da sie die Peroxydgruppe — O — O — enthalten:

$$\text{Überschw.} = O_2S \left\langle \begin{matrix} OH & HO \\ O - & O \end{matrix} \right\rangle SO_2.$$

§ 84. Selen, Tellur.

Se; Atomgew. 79, Molekulargew. 158 (bei 1400° C). Als geringfügige Beimengung in einigen Schwefelerzen kommen Selenverbindungen vor. Beim Rösten solcher selenhaltiger Erze scheidet sich das Selen in den Ableitungsröhren, ev. in den Bleikammern (Selenschlamm) als rotes Pulver ab.

Wegen der Eigenart der metallischen Modifikation, bei Wechsel der Belichtung seinen elektrischen Widerstand zu ändern, ist das Selen die Grundlage der Fernphotographie geworden („Selenzelle").

Tellur, Te; Atomgewicht 127. Selten; entweder gediegen oder mit Metallen, z. B. Gold und Wismut, verbunden; hat schon stark metallischen Charakter.

Beide Elemente bilden dem Schwefel analoge Verbindungen, z. B. Selenwasserstoff, selenige Säure, Selensäure usw. Tellurverbindungen sind sehr giftig, was sich gelegentlich bei Verwendung unreiner Metalle resp. Verbindungen unliebsam bemerkbar macht (Wismutpräparate, Goldplomben).

Elemente der Stickstoffgruppe.

§ 84a. Die Elemente der Stickstoffgruppe können drei- und fünfwertig auftreten.

Zu ihnen gehören Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, (Wismut). Die letzten Glieder der Gruppe nähern sich den Metallen, namentlich das Wismut. Es wird deshalb bei den Metallen abgehandelt werden. Innerhalb der Gruppe zeigen die Elemente sehr weitgehende Verschiedenheiten. Insbesondere fällt das erste Glied, der Stickstoff, wie dies öfters der Fall ist, ganz aus dem Rahmen, und zeigt ganz andere Eigenschaften, als der Phosphor. Ist das N_2-Molekül äußerst stabil und nur durch sehr energische Mittel aufzuspalten, so verhält sich P grade umgekehrt, der seine Affinität fast allen Elementen geradezu aufdrängt. Die Stabilität der Wasserstoffverbindungen macht einen Sprung vom sehr beständigen NH_3 zum labilen PH_3 und sinkt weiter bis zum nur noch mit Mühe darstellbaren BiH_3. Zeigt ferner N seine Hauptaffinität als dreiwertig-negatives Element, viel weniger als fünfwertig-positives in den sehr labilen Sauerstoffverbindungen, so verhält sich P wieder umgekehrt, dessen beständigste Verbindung das fünfwertig oxydierte P der Phosphorsäure ist. Auch bei den Haloiden zeigt sich die Labilität des positiven N und die Stabilität des positiven P, die also bereits in diesem Element an die Metalle gemahnt.

§ 85. Stickstoff (Nitrogenium).

N; Atomgewicht 14, Molekulargewicht 28.

Historisches: *D. Rutherford* entdeckte ihn 1772. *Lavoisier* nannte ihn 1787 Azote (von ζωή, zoë, Leben mit ἀ privativum), weil er die Atmung nicht zu unterhalten vermag.

Daher das noch heute in Frankreich übliche Symbol Az. Den Namen Nitrogenium (von nitrum, der Salpeter) erhielt er erst später, weil er im Salpeter enthalten ist.

Vorkommen: In der atmosphärischen Luft, von der er ca. $^4/_5$ des Volumens einnimmt. Außerdem als Ammoniak NH_3 und Salpetersäure HNO_3 in deren Salzen, sowie als wesentlicher Bestandteil aller Eiweißstoffe und deren Derivate.

Darstellung: 1. Aus der Luft durch Entziehung des Sauerstoffes. Läßt man in einem abgeschlossenen Raum z. B. Phosphor verbrennen, so wird der Sauerstoff verzehrt, und der Stickstoff bleibt (mit den Edelgasen s. u.) zurück.

2. Durch Erhitzen von Ammoniumnitrit: $NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2H_2O$.

Eigenschaften: Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Wenig löslich in Wasser, läßt sich erst bei -146^0 durch 35 Atmosphären Druck verflüssigen. Der flüssige Stickstoff siedet bei $-195{,}7^0$.

Chemisches Verhalten: Der Stickstoff in molekularer Form zeichnet sich durch geringe Affinität gegen andere Elemente aus. Direkt verbindet er sich z. B. mit Bor, Silicium, Erdalkalimetallen, Aluminium usw. zu Nitriden, mit O nur bei sehr hoher Temperatur. Ein brennendes Licht erlischt, ein Tier erstickt in ihm. Von größter Bedeutung ist die direkte Überführbarkeit von N in NH_3 und in Calciumcyanamid.

Die Trägheit des N_2-Moleküles beruht auf einer sehr starken Affinität der N-Atome zueinander, wie sie in dieser Ausbildung einzig dasteht. Dagegen ist das einmal freigesetzte N-Atom, also in den Verbindungen, ganz hervorragend aktiv, wie die Reaktionsfähigkeit der sämtlichen N-Verbindungen, insbesondere auch der organischen, erweist.

§ 86. Die atmosphärische Luft

besteht trocken im wesentlichen aus einem Gemenge von ca. 78 % Stickstoff und fast 21 % Sauerstoff, ferner Kohlendioxyd, den Edelgasen (1 %) und Spuren von anderen Bestandteilen, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Ozon,

salpetrigsaurem Ammoniak usw. Außerdem aber enthält die Luft stets erhebliche Mengen Wasserdampf. Der Druck der Luft am Meeresstrande ist durchschnittlich gleich dem einer Quecksilbersäule von 760 mm. Diesen Druck, der auf den Quadratzentimeter rund 1 kg ausmacht, nennt man den „einer Atmosphäre" (vgl. § 15).

Daß Luft nicht eine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ist, zeigt die Tatsache, daß man die beiden Gase sowohl durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser als auch durch Diffusion durch Tonröhren leicht von einander scheiden kann. Durch die Wand tönerner Röhren geht Stickstoff leichter hindurch als Sauerstoff. Die verflüssigten Gase kann man auch durch Verdunstenlassen voneinander trennen, wobei der Stickstoff eher entweicht (§ 74).

§ 87. Die Edelgase.

Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Niton.

Sie kommen mit Ausnahme von Emanation in der Luft vor und zwar zusammen zu etwa 0,95 Vol.-$^0/_0$. Sie gehen keinerlei Verbindungen ein, sind also nullwertig. Im periodischen System bilden sie die Gruppe Null.

Helium He; Atomgewicht 4.

Janssen untersuchte im Jahre 1868 spektroskopisch die chemische Konstitution der Sonne und entdeckte im Spektrum der Chromosphäre eine helle gelbe Linie, die *Lockyer* und *Frankland* einem unbekannten Element, das sie Helium nannten, zuschrieben. Darauf wurde es auch im Orionnebel und den weißen Fixsternen nachgewiesen. *Palmieri* stellte sein Vorkommen auf der Erde 1882 bei Untersuchung von Vesuvlava fest. *Wi. Ramsay* und *Cleve* entdeckten 1895 unabhängig voneinander, daß das aus dem Mineral Cleveït (einer Cer- und Thor-reichen Abart des Uranpecherzes) beim Auflösen in Säuren entweichende Gas hauptsächlich aus Helium besteht. Nach der Entdeckung von Neon, Krypton und Xenon (1898) als Bestandteile der Luft durch *Ramsay* und

Travers fanden sie auch in der Atmosphäre Helium. Dieses entweicht auch aus Mineralquellen. Neuerdings sind in Amerika in solchen Erdgasen so reiche He-Mengen gefunden worden, daß man es als unverbrennliche Füllung von Luftschiffen benutzt. Die Bildung von **Helium aus Radium** stellten *Ramsay* und *Soddy* (1903) fest (Näh. s. b. „Radioaktive Stoffe").

Helium ist nach dem Wasserstoff das leichteste bekannte Gas, ist wie **alle Edelgase einatomig**, d. h. sein Atomgewicht ist im Gegensatz zu dem der gewöhnlichen Elementargase gleich dem Molekulargewicht. Seine Verflüssigung gelang mit Hilfe verflüssigten Wasserstoffes *H. Kamerlingh Onnes* (1908). Seine kritische Temperatur liegt nahe dem absoluten Nullpunkte bei — 268°; der kritische Druck beträgt 3 Atmosphären; der Kp. ist — 268,5°, beide Werte liegen also außerordentlich dicht beieinander.

Neon Ne; Z = 10, Atomgewicht 20,2.

Neon ist in der Luft zu 0,00086 $^0/_0$ Gewichtsteilen enthalten. Sein Spektrum ist reich an orangefarbenen Linien.

Argon Ar; Z = 18, Atomgewicht 39,88.

Cavendish befreite 1785 Luft von Stickstoff und Sauerstoff und beobachtete einen Rückstand von 0,6 $^0/_0$. *Rayleigh* fand atmosphärischen Stickstoff um 0,5 $^0/_0$ schwerer als reinen Stickstoff. Deshalb untersuchten *Ramsay* und *Rayleigh* größere Mengen dieses Rückstandes und wiesen nach, daß es sich hier um ein neues Element handelte, das sie Argon nannten.

Es wird nach verschiedenen Verfahren gewonnen, z. B. durch Überleiten von Luft über erhitztes Kupfer, um sie vom Sauerstoff zu befreien, danach über glühendes Magnesium zur Bindung des Stickstoffs. Aus dem Gasrest wird dann durch fraktionierte Destillation reines Argon dargestellt. In der Luft ist es zu etwa 0,9 Gew.-$^0/_0$ enthalten. Sein Kp. liegt bei — 186°.

Krypton Kr; Atomgewicht 82,92 ist zu 0,028; **Xenon** X, Atomgewicht 130,2 zu 0,005 Gew.-$^0/_0$ in der Luft enthalten.

Emanation; Atomgewicht 222,4 entsteht aus Radium, steht chemisch den anderen Edelgasen sehr nahe. Auch Thorium und Aktinium geben ganz ähnliche Emanationen.

§ 88. Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Ammoniak NH_3.
Hydrazin $H_2N - NH_2$ oder N_2H_4.
Stickstoffwasserstoffsäure N_3H.

Ammoniak.

NH_3; Molekulargewicht 17, Gasdichte 8,5.

Vorkommen: In der Luft und einigen Mineralien. Es bildet sich bei der Fäulnis organischer Substanzen und als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation.

Das Ammoniak liefert neben den salpetersauren Salzen des Bodens den Pflanzen den zum Aufbau der Eiweißstoffe, Alkaloide usw. nötigen Stickstoff. Es ist deshalb ein unentbehrliches Düngemittel, wie es ja einen der wesentlichsten Bestandteile des tierischen Düngers darstellt. Im tierischen Stoffwechsel entstehen nämlich aus Eiweißstoffen Harnstoff oder (bei Vögeln und Reptilien) Harnsäure, die bei der Fäulnis in Ammoniak übergehen. Weder Tiere noch höhere Pflanzen können elementaren Stickstoff verwerten. Nur einige Bakterien haben die Fähigkeit, ihn in verwertbare Verbindungen überzuführen (Azotobakter usw.). Andere verwandeln das Ammoniak im Boden in Salpetersäure, welche die Pflanzen verwerten können (Nitrifikation).

Darstellung: Sie kann grundsätzlich nach 3 Methoden erfolgen: Synthese aus den Elementen, Reduktion von Stickoxyden, Zerlegung von Amiden oder Nitriden, z. B. Natriumamid $NaNH_2$ oder Aluminiumnitrid AlN, durch Wasser.

Technische Gewinnung als Nebenprodukt bei der Vergasung der Kohle, sei es zur Herstellung von Leuchtgas oder von Hüttenkoks. Insbesondere bei Zuführung

von Wasserdampf erhält man reichlich Ammoniak, das in Schwefelsäure aufgefangen wird.

Eine große Bedeutung besitzt das Verfahren von *F. Haber-C. Bosch*, Ammoniak direkt aus Stickstoff und Wasserstoff bei höherer Temp. (400°) und Druck unter dem Einfluß metallischer Katalysatoren (Osmium, Eisen) darzustellen. Die Reaktion verläuft exothermisch, pro Mol + 11,0 Kal. Andere Verfahren beruhen auf der Einwirkung von Wasser auf Metallnitride, z. B. Aluminiumnitrid (§ 85), ferner auf der Einwirkung von N_2 auf Calciumcarbid; dabei entsteht Calciumcyanamid, das im Boden durch Bakterienwirkung oder auch durch Wasser bei höherer Temp. NH_3 abspaltet *(Frank* und *Caro)*.

Eigenschaften: Farbloses, eigenartig riechendes Gas, sehr leicht löslich in Wasser. Kp. — 34°. Die wässerige Lösung heißt Salmiakgeist *(Liquor ammonii caustici)*.

Chemisches Verhalten: In reinem Sauerstoff ist Ammoniak brennbar. Findet die Oxydation unter Mitwirkung von Katalysatoren (Platin) statt, so daß die Temp. nicht hoch steigt, so entstehen Stickoxyde, die man in HNO_3 umwandeln kann (Technische Synthese von HNO_3, *Wi. Ostwald*). Ammoniak verbindet sich mit Säuren zu Salzen und zwar in folgender Art: seine wässerige Lösung enthält eine Base von der Formel NH_4OH, das Ammoniumhydroxyd. Man nennt nämlich das einwertige komplexe Kation $[NH_4]$ Ammonium, da es sich wie ein Alkali-Ion verhält. Als solches gibt es dann ein basisches Hydroxyd, das Salze bildet, z. B.:

$$[NH_4]OH + HCl = [NH_4]Cl + H_2O.$$

Es ist aber in Wasser weitgehend hydrolytisch zerlegt in $NH_3 + H_2O$; erhitzt man also, so geht das flüchtige NH_3 weg, und nach dem Massengesetz bildet sich immer neues, bis das gesamte NH_4OH zerlegt und ausgetrieben ist. Die Ionenbildung ist also in Wasser ziemlich schwach, höchstens ca. 4 %, weil eben die Hauptmenge gar nicht als NH_4OH, sondern als NH_3 vorhanden ist. Ammoniak ist also scheinbar eine sehr schwache Base.

Nachweis: Die Ammoniumverbindungen geben beim Kochen mit Natronlauge den charakteristischen Geruch des Ammoniaks. Ferner Orangefärbung von *Neßlers* Reagens (Lösg. von HgJ_2 in KJ). Sehr empfindliche Probe.

Verwendung: Zur Herstellung von Düngemitteln, Farbstoffen und Arzneimitteln. Flüssiges Ammoniak zur Erzeugung von Kälte in Eismaschinen. Zur synthetischen Herstellung von Salpetersäure.

Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ hauptsächlich in seinen organischen Derivaten (Phenylhydrazin u. a., s. Org. Ch.) wichtig. Darstellung aus NH_3 und $HO \cdot Cl$:

$$2NH_3 + HO \cdot Cl = H_2N \cdot NH_2 + H_2O + HCl.$$

Ist ebenfalls in seinem Hydrat $[H_2N \cdot NH_3]OH$ basischer Natur.

Stickstoffwasserstoffsäure oder **Azoimid**, N_3H, von der Strukturformel HN : N : N, ist eine starke Säure, dargestellt aus N_2O und $NaNH_2$.

Stark riechende, sehr explosive Flüssigkeit. Ihre Salze, besonders das Bleiazid, werden als Zündmittel für Sprengladungen benutzt.

Hydroxylamin NH_2OH. Entsteht durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure:

$$HNO_3 + 3H_2 = NH_2OH + 2H_2O.$$

Farblose Nadeln. Sehr leicht zersetzlich. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, z. B. Hydroxylamin-Chlorhydrat:

$$NH_2OH + HCl = [H_3N(OH)]Cl.$$

Chlorstickstoff, NCl_3, aus Ammoniak und Chlor:

$$NH_3 + 6Cl = NCl_3 + 3HCl.$$

Gelbe ölige Flüssigkeit, schon bei leiser Berührung heftig explodierend.

Jodstickstoff enthält außer Stickstoff und Jod auch noch in wechselnder Menge Wasserstoff: NJ_2H, oder auch $J_3N : NH_3$, aus Jod und Ammoniak, ebenfalls sehr explosiv. Es gibt auch eine Verbindung N_3J.

Stickstoff und Sauerstoff.

§ 89. Der Stickstoff bildet fünf verschiedene Sauerstoffverbindungen, von denen zwei Säuren entsprechen:

N_2O Stickoxydul (richtiger Azooxyd).
NO Stickoxyd.
N_2O_3 Stickstoffsesquioxyd. — Salpetrige Säure.
NO_2 oder N_2O_4 Stickstoffdioxyd.
N_2O_5 Stickstoffpentoxyd. — Salpetersäure.

Stickoxydul, Azooxyd $N_2O = N \vdots N : O$.

Darstellung: 1. Durch Reduktion von Salpetersäure mit Zink neben Stickoxyd.

2. Rein aus Ammoniumnitrat durch Erhitzen:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Eigenschaften: Farbloses, süßlich schmeckendes Gas von schwachem Geruch. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Kp. -90^0.

Chemisches Verhalten: Unterhält die Verbrennung, da es leicht Sauerstoff abgibt. Es hat wie Azoimid die Struktur $N \vdots N : O$.

Verwendung: Da es beim Einatmen erst einen rauschartigen Zustand, dann Betäubung hervorruft, als leichtes Narkotikum für kleine Operationen (Lachgas).

§ 90. Stickoxyd NO.

Darstellung: Aus Kupfer und Salpetersäure.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Farbloses Gas. Wenig löslich in Wasser. Kp. $-153,6^0$. Nimmt an der Luft sofort noch ein Atom Sauerstoff auf und verbindet sich mit ihm zu NO_2 (s. u.).

Stickoxyd kann man auch direkt aus Luftstickstoff gewinnen, indem man Luft sehr schnell auf hohe Temperatur erhitzt (elektrischer Flammenbogen) und sofort wieder abkühlt, um den Zerfall in N und O zu verhindern. Bei 3000^0 bilden sich etwa 4 % NO in endothermer Reaktion mit einer Wärmetönung für ein Mol von $-21,6$ Cal. Dieses Verfahren wird dort, wo Wasser-

kräfte sehr billige Energie liefern, im Großen zur Gewinnung von NO_2, resp. Salpetersäure angewendet (Norgesalpeter, *Birkeland* und *Eyde*).

Dieses praktisch so wichtige Gleichgewicht

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43{,}2 \text{ Kal.}$$

in seinen Beziehungen zur Temperatur ist ein Schulfall für viele ähnliche Gleichgewichte Die Reaktion vollzieht sich als endothermisch nur durch Zufuhr von Wärmeenergie bei sehr hoher Temperatur. Sinkt nun die Temperatur, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach links, dem Zerfalle zu. Sinkt aber die Temperatur sehr schnell und tief, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der an sich spontan eintretenden Zerfallsreaktion eben wegen der niederen Temperatur so gering, daß der Zerfall praktisch aufhört. Das ist bei der betrachteten Reaktion bei 700^0 der Fall; unterhalb dieser Temperatur ist NO völlig beständig. Bei der Gewinnung von NO_2 aus NO durch Luftzutritt muß man freilich noch tiefer abkühlen, weil dabei ein neues Gleichgewicht $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 54$ Kal. auftritt. Da dies eine exotherme Reaktion ist, so verschiebt es sich mit zunehmender Temperatur nach links; will man quantitativ NO_2 erhalten, muß man unter 150^0 abkühlen.

Untersalpetrige Säure OH · N : N · OH durch Reduktion von Salpetersäure oder Oxydation von Hydroxylamin. Kristalle, sehr explosiv. Zerfällt leicht in $N_2O + H_2O$.

Stickstoffdioxyd NO_2.

§ 91. Entsteht aus Stickoxyd an der Luft. Rotgelbe, erstickend riechende Dämpfe.

Bei niederer Temperatur besteht es nur als Stickstofftetroxyd N_2O_4, eine bei 0^0 farblose, bei -10^0 erstarrende Flüssigkeit, die schon beim Schmelzen durch den Zerfall der Moleküle in NO_2 anfängt gelb zu werden. Bei 22^0 verwandelt sich die Flüssigkeit in einen gelben Dampf, der sich bei höherer Temperatur immer dunkler färbt, bis schließlich bei 140^0 die Dissoziation in NO_2 vollständig ist. Bei 150^0 beginnt die weitere Dissoziation zu $O + NO$, die bei 600^0 vollkommen ist.

Stickstoffsesquioxyd, Salpetrigsäureanhydrid. Entsteht aus $2NO + O$ bei sehr niederer Temp., sowie durch Reduktion von Salpetersäure. Bei Temperaturen unter -21^0 eine tiefblaue Flüssigkeit Zersetzt sich bei Anwesenheit von Wasserspuren schon unter 0^0 in ein Gleichgewicht $N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$ Gibt mit kalter verdünnter Natronlauge das Salz der

Salpetrigen Säure, HNO_2. Ihre Salze (Nitrite) entstehen durch Erhitzen von salpetersauren Salzen. Die aus ihren Salzen in Freiheit gesetzte Säure zerfällt in Wasser, HNO_3 und NO; sie macht aus Jodverbindungen das Jod frei (Nachweis im Trinkwasser). Einige ihrer Salze finden ausgedehnte Verwendung in der Technik (Diazotieren, vgl. Org. Ch.).

Salpetersäureanhydrid N_2O_5. Aus Salpetersäure durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyd:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

Farblose, leicht zersetzliche Prismen, explosiv.

§ 92. Salpetersäure HNO_3 oder $NO_2 \cdot OH$.

Vorkommen und Verwendung: Salpetersaure Salze entstehen bei der Verwesung von organischen Stoffen durch die Tätigkeit von Bakterien (Nitrifikation). Hauptquelle ihrer Bereitung ist ihr Natriumsalz, das in großen Lagern in Chile und Peru vorkommt (Chilesalpeter, Caliche). Salpetersaure Salze werden in sehr großen Mengen zu Düngezwecken verbraucht, ferner das Kalium- und Ammoniumsalz zu Schießpulver.

Darstellung: Aus Salpeter mit Schwefelsäure:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Technisch wichtig ist die Gewinnung von HNO_3 aus NO durch Luft und Wasser, da das NO in großem Maßstabe dargestellt wird (s. o.); ferner die direkte Oxydation von synthetisch hergestelltem NH_3 durch Kontaktverfahren mit Luft im Großbetriebe, so daß wir vom Chilesalpeter gänzlich unabhängig geworden sind.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von spez. G. 1,56. F. $-41{,}3$. Kp. 86^0. Mischbar mit Wasser.

Beim Destillieren einer bestimmten Lösung geht erst reines Wasser über, dann destilliert bei 120° konstant eine Salpetersäure von 68 % Gehalt und dem spez. G. 1,4. Dies ist die sog konzentrierte Salpetersäure, die das Hydrat mit $2 H_2O$, also $[(OH_2)_2N(O_2)]H$ darstellt.

Ein Gemenge von 3 Volumen Salzsäure und 1 Volumen Salpetersäure heißt Königswasser. Es löst auch Gold und Platin.

Chemisches Verhalten: Starke Säure, neben HCl am stärksten dissoziiert. Löst fast alle Metalle (außer Gold und Platin). Eisen wird von hochkonz. S. nicht angegriffen (Passivität des Eisens), was technisch von großer Bedeutung ist. Oxydiert viele Elemente, z. B. Zinn, Kohle, Phosphor zu Säuren, zerstört organische Stoffe, färbt die Haut gelb (Xanthoproteïnreaktion der Eiweißkörper). Wirkt überhaupt sehr energisch oxydierend und reduziert sich dabei zu niedrigen Oxyden des Stickstoffs. Auf organische Stoffe wirkt S. häufig unter Bildung der technisch sehr wichtigen Nitrokörper ein, oder es entstehen die nicht minder wichtigen Ester der S. (Nitroglyzerin) (s. Org. Chemie). Verdünnte Salpetersäure wird durch naszierenden Wasserstoff direkt zu Ammoniak reduziert.

$$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O.$$

HNO_3 reagiert nach zwei Formeln, ebenso wie die meisten anderen Säuren, auch die organischen Carbonsäuren. Nämlich nach der normalen „Strichvalenz"-Form (I), der sog. Pseudoform (*Hantzsch*) und nach der echten ionogenen Säureform in Komplexbindung (II). In der konz. S. selbst und ihren Estern, z. B. Nitroglyzerin, ist (fast) nur die Pseudoform vorhanden; in den Salzen und der verd. Säure liegt die echte Säureform vor.

$$\text{I} \quad O_2N\text{-}O\text{-}H \qquad \text{II} \quad [N(O_3)]'H^{\cdot}$$

Die wasserfreie Säure enthält außerdem Nitroniumnitrat $[O \cdot N(OH)_2]^{\cdot}[NO_3]'$.

Rote rauchende Salpetersäure *(Acid. nitricum fumans)* ist eine Salpetersäure, die Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält. Man stellt sie durch Zufügung kleiner Mengen redu-

zierender Stoffe, z. B. Formaldehyd, zu konz. S. dar. Wirkt noch energischer als gewöhnliche Salpetersäure.

Nachweis: Salpetersaure Salze mit Kupfer und Schwefelsäure erhitzt geben die roten Dämpfe des Stickstoffdioxyds. Mit Nitron, einer komplizierten Kohlenstoffverbindung, gibt S. schon in sehr verdünnter Lösung einen gelben Niederschlag.

Eine Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure wird selbst durch Spuren von HNO_3 blau gefärbt. Da das gewöhnliche Wasser fast stets Spuren von Salpetersäure enthält, reine Milch dagegen nicht, so kann man dadurch Milch auf nachträglichen Wasserzusatz prüfen.

Von Schwefelverbindungen des Stickstoffs sind N_4S_4 und N_2S_5 bekannt.

§ 93. Phosphor.

P; Atomgew. 31. Drei- und fünfwertig.

Historisches: Der Phosphor wurde fast gleichzeitig von *Brandt* und *Kunkel* (um 1670) aus den Phosphaten des Harns dargestellt. *Scheele* stellte ihn aus Knochen her. Sein Name rührt von seiner Fähigkeit her, im Dunkeln zu leuchten. (*φωσφόρος* Lichtträger).

Vorkommen: In der anorganischen Natur nur in Salzen; namentlich als phosphorsaurer Kalk (Phosphorite, Apatit), in der Ackererde, in Pflanzen und Tieren, besonders in den Knochen.

Außerdem aber ist P als Phosphorsäure ein wesentlicher Bestandteil der pflanzlichen und tierischen Substanz, und zwar in dreierlei Form: in P-haltigen Eiweißkörpern (Casein), in den Nukleinen der Zellkerne und in den Lecithinen (s. m. Grundr. d. Biochemie, IV. Aufl. 1922).

Darstellung: Tertiäre Phosphate (Knochenasche, Phosphorit) werden erst durch konz. H_2SO_4 in primäre verwandelt und diese mit Kohle bei Weißglut reduziert. Neuerdings stellt man P direkt aus dem tertiären Phosphat durch hohes Erhitzen mit Kohle und Kieselsäure her.

Eigenschaften: Der so erhaltene weiße Phosphor ist eine gelblich-weiße, wachsweiche Masse, die bei 44°

schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Äußerst giftig, 0,05 g sind für einen erwachsenen Menschen tötlich. Leuchtet im Dunkeln an der Luft. Wenn man Phosphor in verschlossenen Gefäßen kurze Zeit auf 300° erhitzt, geht er in eine andere Modifikation über, den roten Phosphor. Dieser hat ganz andere Eigenschaften: er leuchtet nicht, bleibt an der Luft bis ca. 200° unverändert, sublimiert ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ungiftig. Er ist im allgemeinen amorph, läßt sich aber aus geschmolzenem Blei in Kristallen erhalten. (*Hittorf*scher oder violetter P., die reine stabile Form, während der gewöhnliche „rote" unscharf definierte Gemische darstellt).

Die Gasdichte des P beträgt 62. Demnach ist sein Molekulargewicht = 124 (§ 20). Nun ergibt sich aber aus den Verbindungen des Phosphors, daß man sein Atomgewicht zu 31 annehmen muß, folglich ist in diesem Falle das Mol.-G. das vierfache des Atomgewichtes; das Phosphormolekül muß im Gaszustande vieratomig sein. Die Dissoziation in P_2 beginnt merklich erst über 800°.

Chemisches Verhalten: Der weiße Phosphor verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff. An feuchter Luft zerfließt er unter Bildung von phosphoriger Säure H_3PO_3; beim Erhitzen an trockener Luft (schon bei 60°) oder im Sauerstoffstrom verbrennt er mit helleuchtender Flamme zu Phosphorpentoxyd P_2O_5. Er verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft mit Chlor, Brom und Jod. Der rote Phosphor reagiert viel weniger energisch.

Nachweis: Phosphor enthaltende Substanzen, z. B. vergiftetes Brot, Mageninhalt usw., geben beim Kochen mit Wasser im Dunkeln leuchtende Dämpfe. Man kann den Phosphor durch eine Röhre hindurch destillieren, wobei sie zu leuchten beginnt.

Verwendung: In der Medizin. Früher zu Zündhölzern: Die alten Zündhölzchen bestanden aus einem Holzstäbchen, das an dem einen Ende in Schwefel gesteckt und dann noch mit einem aus Phosphor und Gummi arabicum bestehenden Köpfchen versehen wurde. Die sog. schwedischen Zünd-

hölzer (*Böttcher* 1848) haben statt dessen eine Zündmasse ohne Schwefel und Phosphor, die meist aus chlorsaurem Kalium und Schwefelantimon besteht. Das Holz wird zur Erzielung größerer Leuchtkraft mit Paraffin getränkt. Die Streichmasse der Schachteln enthält u. a. roten Phosphor. Wegen der großen Gesundheitsschädlichkeit des weißen Phosphors (Zerstörung der Knochen, vor allem der Kiefer) ist seine Verwendung verboten worden. Er ist vielfach durch andere, wenig giftige Verbindungen ersetzt worden.

Phosphor und Wasserstoff.

§ 94. Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphin, PH_3 entspricht dem Ammoniak.

Darstellung: Völlig rein aus Jodphosphonium (s. u.) PH_4J durch Alkalien. In unreinem Zustande aus Phosphor und Natronlauge oder aus Phosphorcalcium und Wasser:

$$P_2Ca_3 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2.$$

Der so dargestellte Phosphorwasserstoff ist ein farbloses, widrig knoblauchartig riechendes, giftiges Gas. Es enthält etwas flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 beigemengt und ist infolgedessen selbstentzündlich. Reiner PH_3 ist nicht selbstentzündlich, aber brennbar mit weiß leuchtender Flamme.

Er ist ähnlich dem Ammoniak, aber schwächer, basenbildend; man nennt das Kation $[PH_4]^+$ Phosphonium, gleich dem Ammonium NH_4. Die Base bildet Salze, z. B. Phosphoniumjodid $[PH_4]J$ usw., die aber schon durch Wasser zerlegt werden.

Die Gasdichte des PH_3 ist $= 17$, daraus folgt sein Mol.-G. $= 34$ und daraus, daß das Atomgewicht des Phosphors nicht $= 62$ sein kann, sondern $= 31$ sein muß, da man dem Phosphorwasserstoff nach Analogie mit dem Ammoniak die Formel PH_3 zuschreiben muß.

Flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4, entsprechend dem Hydrazin N_2H_4, scheidet sich beim Abkühlen des unreinen Gases (s. o.) ab. Er entzündet sich, sobald er mit Luft in Berührung kommt. Es gibt auch einen festen Körper $P_{12}H_6$.

§ 95. **Phosphor und Halogene.** Die Verbindungen des Phosphors mit Cl, Br, J entstehen durch direkte Vereinigung der Elemente.

Phosphor(3)chlorid PCl_3. Farblose Flüssigkeit. Geht durch Wasser in phosphorige Säure über:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Phosphor(5)chlorid PCl_5, aus dem Trichlorid + 2Chlor. Kristallinischer gelblich-weißer Körper. Geht mit wenig Wasser in Phosphoroxychlorid $POCl_3$ über. Viel Wasser gibt Phosphorsäure: $PCl_5 + 4H_2O = PO(OH)_3 + 5HCl$.

Ähnlich sind die Brom- und Jodverbindungen.

§ 96. Phosphor und Sauerstoff.

Der Phosphor bildet 3 Sauerstoffverbindungen:
Phosphor(3)oxyd P_4O_6
Phosphor(4)oxyd P_2O_4
Phosphor(5)oxyd P_2O_5 (Phosphorsäureanhydrid),
dagegen leiten sich alle wichtigeren Säuren des P. von der fünfwertigen Stufe ab, indem sie z. T. festgebundenen, nicht ionisierbaren Wasserstoff am Kern enthalten, nämlich

$$\text{I}\quad O=P\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}\qquad \text{II}\quad O=P\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases}\qquad \text{III}\quad O=P(OH)_3$$

Unterphosphorige S. — Phosphorige S. — Phosphorsäure.

Da die fest gebundenen Wasserstoffe als nichtdissoziierend zur Säurebildung nicht beitragen, so ist I einbasisch, II zweibasisch und nur III dreibasisch.

Noch klarer wird dies, wenn man die Säuren nach der *Werner*schen Komplexformel (mit der Koordinationszahl 4) schreibt (§ 36):

$$\text{I}\,[O_2PH_2]H \quad \text{II}\,[O_3PH]H_2 \quad \text{III}\,[O_4P]H_3 \quad \text{IV}\,[O_3P(PO_4)]H_4.$$

Die Phosphorsäure kann mehr oder weniger Wasser abspalten und bildet demgemäß mehrere Anhydride. Soweit diese noch H enthalten, sind sie noch Säuren und

werden daher als Anhydrosäuren bezeichnet. Die Anhydride der Phosphorsäure sind folgende:

1. Aus zwei Molekülen Phosphorsäure spaltet sich durch Erhitzen ein Molekül Wasser ab. Die Säure heißt Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$). Sie enthält vier H-Ionen, ist also vierbasisch. Sie ist in Wirklichkeit eine komplexe Diphosphorsäure (oben IV) als einfachstes Beispiel der zahllosen komplexen Säuren.

2. Ein Molekül Phosphorsäure spaltet bei Rotglut ein Molekül Wasser ab:

$$O = P \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{matrix} = PO_2\text{-}OH + H_2O.$$

Diese Säure heißt Metaphosphorsäure (HPO_3). Sie enthält ein H^+, ist also einbasisch. Sie entspricht formal der Salpetersäure HNO_3. In Wirklichkeit ist sie eine polymere Verbindung, die sehr wenig reaktionsfähig ist.

3. Zwei Moleküle Phosphorsäure spalten drei Moleküle Wasser ab: $2H_3PO_4 = P_2O_5 + 3H_2O$. Dieser Körper enthält kein H-Ion mehr, ist also keine Säure. Es ist das eigentliche Phosphorsäureanhydrid.

Unterphosphorige Säure H_3PO_2. Das Bariumsalz resp. Natriumsalz entsteht durch Kochen von gelbem Phosphor mit Bariumhydroxyd oder Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung, neben Phosphorwasserstoff:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3H_2PO \cdot ONa + PH_3 \text{ (s. o.)}.$$

Die freie Säure wird aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure dargestellt. Zerfließliche, farblose Kristalle. Starkes Reduktionsmittel.

Phosphorige Säure H_3PO_3 entsteht durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, ferner aus Phosphortrichlorid durch Wasser. $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$. Farblose, zerfließende Kristallmasse. Wirkt stark reduzierend, indem sie sich zu Phosphorsäure oxydiert.

§ 97. **Phosphorsäure** (fälschlich Orthophosphorsäure) (*Acidum phosphoricum*) H_3PO_4 entsteht aus ihrem Anhydrid P_2O_5 durch heißes Wasser. Man stellt sie aus Knochenasche, die phosphorsaures Calcium enthält, durch Schwefelsäure dar, oder zu medizin. Zwecken rein aus Phosphor durch Oxydation mit HNO_3.

Farblose Prismen, die an der Luft zerfließen. Ungiftig. Die Säure des Handels enthält 25 % und hat das Sp. G. 1,15.

Sie bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, die man als primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate bezeichnet.

NaH_2PO_4 primäres oder Mononatriumphosphat,

Na_2HPO_4 sekundäres oder Dinatriumphosphat,

Na_3PO_4 tertiäres oder Trinatriumphosphat.

Stark dissoziiert ist nur das erste H-Ion, das zweite schwach, das dritte kaum noch nachweisbar. Die löslichen tertiären Phosphate sind stark hydrolytisch dissoziiert, ihre Lösung reagiert alkalisch.

Phosphorsäure spielt im Haushalt der organischen Wesen eine ungemein wichtige Rolle. Sie ist organisch gebunden im Casein, sowie in der Substanz der Zellkerne, der Nukleïnsäure, enthalten, ferner als Ester des Glycerins in den physiologisch sehr interessanten und lebenswichtigen Phosphatiden, wie Lecithin u. a. (s. Grundr. d. Biochemie), bildet ferner als phosphorsaurer Kalk den Hauptbestandteil der Knochensubstanz. Auch beim Umsatz der Zucker sowohl bei der Gärung, wie im Muskel, spielt sie eine wesentliche Rolle, indem sich Ester der Ph.-S. mit Zucker bilden und wieder zerfallen. Ebenso ist sie für die Pflanzen unentbehrlich. Man muß deshalb den Boden mit Phosphaten düngen. (Thomasschlacke s. b. Eisen.) Darauf hingewiesen zu haben, ist das unsterbliche Verdienst *Justus v. Liebigs*, der zuerst die künstliche Düngung des Bodens einführte (§§ 82, 88, 118).

Verwendung: Zur Herstellung erfrischender Getränke und zu Zahnfüllungen.

Nachweis: Molybdänsaures Ammonium gibt einen gelben Niederschlag, der in HNO_3 nicht löslich ist. $AgNO_3$ gibt einen gelben Niederschlag.

Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ entsteht durch Erhitzen von Phosphorsäure auf 215°. Kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. $AgNO_3$ gibt einen weißen Niederschlag.

Metaphosphorsäure HPO_3. Aus Phosphorsäure durch Erhitzen auf 300°, oder aus Phosphorpentoxyd P_2O_5 mit kaltem Wasser. $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$. Glasartige, durchsichtige Masse *(Acid. phosphoricum glaciale)*. Leicht in Wasser löslich. M. ist ein hochpolymeres Gemisch verschiedener Komplexe. Als negatives Kolloid fällt sie Eiweißlösungen (Unterschied gegen Phosphor- und Pyrophosphorsäure). Geht mit kaltem Wasser langsam, mit heißem schnell in Phosphorsäure über. Wirkt im Gegensatz zu der formal gleich konstituierten Salpetersäure gar nicht oxydierend, ist überhaupt sehr beständig.

Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd P_2O_5 entsteht durch Verbrennen des Phosphors an trockener Luft oder in Sauerstoff.

Weiße, sehr lebhaft Wasser anziehende Masse. Wird als sehr energisches Mittel zum Trocknen der Gase und zur Wasserentziehung aus Verbindungen angewendet.

Unterphosphorsäure entsteht bei vorsichtiger Oxydation von P. In den Salzen hat sie die Doppelformel $O_2P_2(OH)_4$, zerfällt spontan in Phosphorsäure und phosphorige Säure.

Phosphor und Schwefel. Durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Phosphortrisulfid P_4S_3 und das Pentasulfid P_2S_5 zu erwähnen sind. Ersteres wird an Stelle des Phosphors in der Zündholzindustrie verwendet.

§ 98. Arsen. As; Atomgewicht 74,96.

Vorkommen: Selten gediegen. In vielen Mineralien an Metalle gebunden, z. B. Arsenkies FeSAs Ferner als Arsenikblüte As_2O_3, Realgar As_2S_2, Auripigment As_2S_3.

Nach neueren Untersuchungen ist das Arsen in sehr geringen Mengen ein konstanter Bestandteil vieler tierischer Gewebe, besonders der Haut und der Haare.

Darstellung: Aus Arsentrioxyd durch Reduktion mit Kohle: $As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$.

Eigenschaften: Arsen ist dimorph. Das kristallisierte Arsen ist eine grauweiße, metallisch-glänzende Masse vom spez. G. 5,7. Verdampft bei 400⁰ ohne zu schmelzen. Davon gänzlich verschieden ist eine nur bei tiefen Temperaturen und im Dunkeln beständige gelbe Modifikation, die dem gelben Phosphor sehr ähnlich ist, sich z. B. in CS_2 löst, keinen metallischen Charakter zeigt, vom spez. G. 2,03.

Chemisches Verhalten: Die Gasdichte des Arsens ist = 150, also (§ 20) ist sein Mol.-G. 300 Sein Atomg. ist = 75, also ist sein Molekül im Gaszustand ebenfalls, wie das des Phosphors, vieratomig. Dasselbe Mol.-G. hat die gelbe Modifikation im festen Zustande.

Arsen verbrennt beim Erhitzen an der Luft. Entzündet sich in Chlorgas.

Arsenwasserstoff AsH_3. Entsteht bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf Arsenverbindungen. Farbloses, widrig riechendes, sehr giftiges Gas. Wird beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in Arsen und Wasserstoff zerlegt: Das Arsen setzt sich dann als schwarzer Belag auf dem Glase fest (Arsenspiegel).

Man benutzt dies zum Nachweis von Arsen, indem man die zu untersuchende Substanz, z. B. vergiftete Speisen, mit Zink und Salzsäure zusammenbringt und den sich entwickelnden Wasserstoff durch ein Glasrohr leitet, das an einer Stelle erwärmt wird. Dann scheidet sich hinter dieser Stelle schwarzes Arsen ab (*Marsh*scher Apparat). Sehr empfindlicher Nachweis.

Die Arsenverbindungen sind sehr giftig und spielen heute eine immer wachsende Rolle in der Medizin, da sie ausgesprochene spezifische Wirkungen gegen Protozoenkrankheiten (Malaria, Syphilis, Schlafkrankheit) haben. Eines der wertvollsten Präparate ist das Salvarsan, eine komplizierte organische Arsenverbindung (s. Org. Ch.).

Arsen und Halogene. Ähnlich den Phosphorverbindungen. Das Pentachlorid, -bromid usw. sind indessen nicht bekannt. Arsentrichlorid $AsCl_3$.

Arsen und Sauerstoff.

§ 99. Arsen hat zwei Oxydationsstufen, denen zwei Säuren entsprechen.

As_2O_3 Arsentrioxyd	H_3AsO_3 Arsenige Säure
As_2O_5 Arsenpentoxyd	H_3AsO_4 Arsensäure.

Arsentrioxyd, weißer Arsenik, Arsenigsäureanhydrid, gewöhnlich fälschlich als arsenige Säure *(Acidum arsenicosum)* bezeichnet, kommt in der Natur als Arsenikblüte vor. Es wird im großen bei der Verhüttung arsenhaltiger Erze gewonnen und zur Reinigung in eisernen Cylindern sublimiert. Weißes Pulver oder glasartige Masse, sehr giftig. Schwer löslich in Wasser. Wirkt reduzierend. Wird in der Medizin angewendet, besonders als Kaliumsalz *(Liquor Fowleri)*.

Die arsenige Säure H_3AsO_3 ist in der wässerigen Lösung von Arsenik enthalten. Sehr schwache Säure. In ihren Salzen ist sie ein-, seltener dreibasisch.

Arsensäure H_3AsO_4 entsteht durch Oxydation von Arsen mit Salpetersäure. Zerfließliche Kristalle. Dreibasische Säure. Der Phosphorsäure in jeder Beziehung sehr ähnlich, wirkt aber oxydierend. Wasserabspaltung führt über Pyro- und Metarsensäure schließlich zu Arsensäureanhydrid As_2O_5, weiße glasartige Masse. Calciumarsenat dient neuerdings im großen Maßstabe zur Bekämpfung von schädlichen Insekten (Baumwollkäfer, Baumschädlinge).

Arsendisulfid As_2S_2. Kommt in der Natur in rubinroten Kristallen als Realgar vor. Zu Feuerwerksätzen (Weißlicht).

Arsentrisulfid As_2S_3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der arsenigsauren Salze gelbes Arsen-

trisulfid. Kommt in der Natur als Auripigment vor. Malerfarbe.

Arsenpentasulfid As_2S_5. Durch Schwefelwasserstoff aus erwärmten sauren Lösungen von arsensauren Salzen. Gelbes Pulver.

Ersetzt man in der arsenigen oder in der Arsensäure den Sauerstoff durch Schwefel, so entstehen die sogenannten Sulfosäuren: H_3AsS_3 Sulfarsenige Säure, H_3AsS_4 Sulfarsensäure.

Ihre Alkalisalze entstehen durch Auflösen von Schwefelarsen in Schwefelkalium: $As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$.

Antimon (Stibium).

Sb; Atomgewicht 121,8.

§ 100. Das Antimon nähert sich in seinem Verhalten bereits sehr den Metallen.

Vorkommen: In der Natur hauptsächlich als Grauspießglanz (Stibium) Sb_2S_3. Ferner in vielen anderen Mineralien.

Darstellung: Grauspießglanz wird an der Luft erhitzt (geröstet), wobei es in Sb_2O_3 übergeht. Dies wird dann mit Kohle reduziert. (Allgemeine Darstellungsweise der Metalle.)

Silberweißes, stark glänzendes Metall, spez. G. 6,52. Sehr spröde, läßt sich pulvern. Ferner existiert das Antimon in einer sehr labilen gelben Modifikation.

Verbrennt beim Erhitzen an der Luft, sowie in Chlorgas. Unlöslich in verdünnten Säuren (Edelmetall). Salpetersäure oxydiert es zu Antimonsäure H_3SbO_4.

Verwendung in Legierungen mit Blei und Zinn (s. d.).

Antimonwasserstoff SbH_3 völlig analog dem Arsenwasserstoff; der schwarze Antimonfleck ist aber im Gegensatz zum Arsenspiegel (s. o.) unlöslich in Hypochloritlösung.

Antimontrichlorid $SbCl_3$ aus Chlor und Antimon. Farblose, weiche Masse *(Butyrum Antimonii)* wird in der Baumwollfärberei als Beize und als Rostschutz für Eisen verwendet.

Viel Wasser scheidet ein weißes Pulver ab: Algarotpulver (von dem italienischen Arzte *Algarotus*, der es als Heilmittel verwendete). Es enthält Antimonoxychlorid $SbOCl$ neben wechselnden Mengen von Sb_2O_3.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$ aus dem Trichlorid durch Chlor. Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit.

Die **Sauerstoffverbindungen des Antimons** entsprechen im wesentlichen denen des Arsens. Man kennt das Trioxyd Sb_2O_3 (ungenau als antimonige Säure bezeichnet) und das Pentoxyd Sb_2O_5 (Antimonsäureanhydrid). Indessen zeigt sich hier schon der metallische Charakter des Antimons. Das Trioxyd ist kaum noch eine Säure. Man kennt zwar einige Salze, z. B. das Kaliummetantimonit $KSbO_2$; doch sind auch diese sehr unbeständig. Dagegen bildet das Antimon in dieser Oxydationsstufe mit starken Säuren Salze, fungiert also als Base.

$$\underset{\text{Antimontrioxydhydrat}}{Sb(OH)_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3NO_2OH} = \underset{\text{Antimonnitrat.}}{Sb(NO_3)_3} + 3H_2O$$

Außerdem gibt es noch ein basisches Hydrat des Antimons, das die Formel $SbO \cdot OH$ hat. Dieses bildet Salze, in denen das einwertige Komplexkation [SbO] die Stelle eines Metalls vertritt. Es ist deshalb auch besonders als **Antimonyl** bezeichnet worden. Es bildet z. B. $[SbO]NO_3$ Antimonylnitrat.

Das wichtigste Salz dieser Base ist der Brechweinstein, der ein weinsaures Antimonylkalium darstellt (s. Org. Chemie).

Antimon(5)oxyd Sb_2O_5 aus Sb durch HNO_3 bildet mit starken Alkalien noch pyro- und metantimonsaure Salze; die freien Säuren sind indessen nicht sicher bekannt. Basische Eigenschaften hat es gar nicht.

Von den Schwefelverbindungen kommt das Trisulfid, Sb_2S_3 als Grauspießglanz in der Natur vor. Dunkelgraue Kristalle. Bei der Fällung von Antimonoxyd mit H_2S entsteht amorphes rotes Sb_2S_3, das beim Erhitzen unter Luftabschluß in die dunkelgraue stabile Art übergeht. Verschiedene Mischpräparate aus Sulfiden und Sulfoxyden werden als Farben benutzt: Antimonzinnober, Kermes mineralis usw.

Das Pentasulfid Sb_2S_5 durch H_2S aus Antimonsäurelösungen ist ein orangerotes Pulver (Goldschwefel). Sehr wichtig bei der Vulkanisierung des Kautschuks.

Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 ist das *Schlippesche Salz*, hergestellt aus Grauspießglanz mit S und NaOH, geht mit HCl in Goldschwefel über (technische Herstellung).

§ 101. **Vanadin** V, **Niob** Nb, **Tantal** Ta

sind drei seltene Elemente, die in naher Beziehung zur Phosphorgruppe stehen, der auch ihre Verbindungen entsprechen. Sie stehen auf der Grenze zu den Metallen, denen die Elemente äußerlich gleichen. V bildet ein zweiwertiges Kation $V^{\cdot\cdot}$; die höheren Oxydstufen sind Säuren.

Das Tantal hat dadurch Bedeutung erlangt, daß man das sehr dehnbare und schwer schmelzbare Metall zu Fäden für elektrische Glühlampen und zu Schreibfedern benutzt; auch für chirurgische Instrumente wurde es vorgeschlagen, da es nicht rostet und gegen Säuren wenig empfindlich ist. V kommt in den Blutkörpern der Ascidien vor. Wird als Zusatz zu Edelstahlen sowie zu Katalysatormischungen benutzt.

§ 102. Kohlenstoff, Carbonium.

C; Atomgewicht 12. Vierwertig.

Vorkommen: In freiem Zustande als Diamant und Graphit. Ferner als Gemenge sehr komplizierter, kohlenstoffreicher Stoffe in der Kohle usw., sowie im Erdöl, Erdpech usw. (s. Org. Chemie). Ferner stellt er den wesentlichen Bestandteil der „organischen" Körper, d. h. der Stoffe des Tier- und Pflanzenreiches dar; außerdem bildet er in den kohlensauren Salzen sehr häufig vorkommende Mineralien; namentlich kohlensaurer Kalk ist ein sehr wichtiger gebirgsbildender Stoff (Kalkberge, Dolomite).

Eigenschaften: Der Kohlenstoff ist in zwei Modfikationen bekannt:

1. als **Diamant** kristallisiert. Diamanten finden sich u. a. in Brasilien, Indien, und Englisch-Südafrika. Reguläre

Kristalle von starkem Glanz, großem Lichtbrechungsvermögen und großer Härte: der Diamant ist weitaus der härteste Körper, den wir kennen. Er verbrennt im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxyd. *Moissan* glückte es (1895), kleine Diamanten durch sehr schnelles Abkühlen C-haltigen geschmolzenen Eisens künstlich zu erhalten.

2. **Graphit** kristallisiert hexagonal. Er ist eine grauschwarze, weiche Masse, findet sich in Sibirien, Ceylon und U. S. A., auch in Bayern. Wird durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem Eisen und Erkaltenlassen oder starkes Glühen von Siliciumcarbid (§ 106) technisch hergestellt. Wird zu Bleistiften, zu feuerfesten Gefäßen und Anstrichfarben, sowie als Schmiermittel benutzt. Gr. besteht aus ringförmigen Gebilden von C-Atomen wie der Benzolring. Er hat ein völlig anderes „Raumgitter" (§ 47) seiner Kristalle als der Diamant, der auch kristallographisch aus regulären räumlich symmetrischen Tetraedern besteht. (Näh. s. Org. Chemie.)

Ebenfalls die Graphitstruktur hat auch die fälschlich sog. **Amorphe Kohle**, die durch Zersetzung (Verkohlung) organischer Substanzen entsteht. Die reinste Kohle ist der Kienruß, der durch unvollkommenes Verbrennen z. B. von Terpentinöl entsteht. Die Holzkohle, durch Verkohlen von Holz gewonnen, ist sehr porös; sie hat die Fähigkeit, Fäulnisstoffe und ähnliche Substanzen aufzunehmen (Adsorption); sie wird deshalb als Filter und zur Desinfektion benutzt. In noch höherem Maße hat diese Eigenschaften die Tierkohle und Knochenkohle aus tierischen Geweben (Blut, Knochen), die außerdem viele Farbstoffe ihren Lösungen entzieht.

Besonders präparierte „Adsorptionskohlen" werden vielfach technisch verwendet, z. B. um aus Gasgemischen verdampfte flüssige Stoffe herauszuholen (Benzol aus Leuchtgas, Wiedergewinnung von Lösungsmitteln aus Luft usw.).

Gaskohle setzt sich bei der Leuchtgasfabrikation in den Röhren ab; sie ist sehr hart und leitet Elektrizität gut; sie wird deshalb zu galvanischen Batterien und Bogenlichtlampen benutzt. Koks ist die geglühte Kohle der Gasfabriken, die in den Retorten zurückbleibt oder der aus

nasser Kohle hergestellte C-reichere Hüttenkoks. Gegenüber diesen neben Asche aus fast reinem C bestehenden künstlichen Kohlen stehen die **natürlichen Kohlen**, die Verbindungen von C mit H, N und O in komplizierter Mischung darstellen. Sie sind Reste alter vorweltlicher Pflanzenbestände, die allmählich unter Gärungen und Oxydationsprozessen „verkohlt" sind: Braunkohle, Torf, die verhältnismäßig wenig Kohlenstoff enthalten (bis $70^0/_0$); Steinkohle, die bis $90^0/_0$, und Anthracit, der über $94^0/_0$ enthält.

Chemisches Verhalten: Der Kohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temp. in jeder Form sehr beständig, nur die energischsten Mittel greifen ihn an, z. B. rauchende Salpetersäure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 3800 — 3900, der Kp. bei 3930^0. Beim Erhitzen verbindet er sich mit Sauerstoff in einer exothermischen Reaktion zu CO, resp. CO_2, unter Freisetzung von ca. 97 Kal. pro g-Atom; ferner in endothermischen Prozessen mit H zu Acetylen, mit N zu Cyan $(CN)_2$ (vgl. Org. Ch.). Er ist vierwertig, doch haben seine Atome die Fähigkeit, sowohl positive wie negative Valenz auszuüben (vgl. § 37) und ferner, sich gegenseitig zu langen Ketten zu binden und auch ringförmige Verbindungen zu schließen. Infolgedessen ist die Zahl der Kohlenstoffverbindungen eine sehr große, und man hat sich gewöhnt, ihr Studium einem besonderen Zweige der Chemie zu überweisen, der sog. organischen Chemie.

Alter Gewohnheit folgend, besprechen wir hier nur die Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs und einige andere einfachste Verbindungen.

Ein eigenartiges Oxyd ist das Kohlensuboxyd C_3O_2 oder $O = C = C = C = O$. Farblose Flüssigkeit. Kp. 7^0.

§ 103. **Kohlenoxyd** CO. Entsteht durch Verbrennen von Kohle bei höherer Temperatur und ungenügendem Luftzutritt, indem das zuerst entstehende Kohlendioxyd durch die überschüssige Kohle reduziert wird.

Das Gleichgewicht (§ 29) $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO - 38{,}8$ Kal. verschiebt sich mit höherer Temp. nach rechts, bei 800^0 sind schon $93^0/_0$ CO gebildet. Ein durch Überleiten

von Luft über glühenden Koks erhaltenes, etwa 25 % CO enthaltendes Gemisch wird als Heizgas: Generatorgas verwendet.

Aus Wasser und glühenden Kohlen entsteht bei über 1000° ein Gemisch von CO und Wasserstoff: $C + H_2O = CO + H_2$. Dieses Gemisch findet als Wassergas in der Technik Anwendung. Ähnliche Gemische entstehen, wenn man abwechselnd (Kraftgas) oder gleichzeitig (Mondgas) Luft und Wasserdampf über glühende Kohlen leitet resp. nassen Kohlengruß verkokt, sie brennen mit sehr schwach leuchtender, aber sehr heißer Flamme. Ihrer Verwendung in Wohnhäusern steht ihre Giftigkeit bei völliger Geruchlosigkeit entgegen.

Farbloses, geruchloses Gas, schwer kondensierbar Kp. — 190° unter Atmosphärendruck, F. — 199°. Heftiges Blutgift, das sich mit dem Blutfarbstoff verbindet und dadurch die Sauerstoffaufnahme verhindert (Kohlenoxydhämoglobin) (s. Grundriß der Biochemie). Verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd CO_2. Zersetzt sich von ca. 300° an z. T. in $CO_2 + C$. Mit einigen Metallen (Nickel, Eisen) gibt es flüssige, leicht flüchtige Carbonyle, z. B. $Ni(CO)_4$.

Durch katalytische Hydrierung von CO mit H_2 (Wassergas) kann man sowohl Alkohole (Methanol), wie auch Kohlenwasserstoffe, Methan, Benzine, Paraffine darstellen (s. Org. Ch.).

§ 104. Kohlendioxyd CO_2. Frei in der Luft (normal ca. 0,04 Vol.-%) und in Quellen. Gebunden besonders an Kalk als Calciumcarbonat, das mächtige Gebirge bildet (Kalkstein, Kreide, Dolomit). Entsteht beim Verbrennen von Kohle, sowie aus den Salzen der Kohlensäure durch Salzsäure oder Schwefelsäure:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Es ist also das Anhydrid der Kohlensäure H_2CO_3. Farbloses, geruchloses Gas, ziemlich leicht löslich in Wasser. Ein Liter wiegt fast genau 2 g. Es ist nicht giftig, verhindert aber, in größerer Menge der Atemluft beigemischt, die Atmung, man erstickt in Kohlendioxyd. Kritische Temperatur 31,9° C.

Bei dieser Temperatur läßt es sich durch 77 Atmosphären Druck verdichten. Kp. — 79°. Läßt man flüssiges Kohlendioxyd schnell verdunsten, so erstarrt ein Teil zu fester Kohlensäure (Kohlensäureschnee für Kältemischungen) vom F. — 56,4°, die sehr langsam verdunstet, da sie die Wärme schlecht leitet.

Es ist nicht brennbar, da es die letzte Oxydationsstufe des Kohlenstoffs darstellt, also keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann. Zerfällt erst bei sehr hoher Temperatur in $CO + O$; bei 2000° sind erst 7,5 % zerfallen. Bei seiner Bildung aus Diamant werden pro g 7873, aus Graphit 7856 cal. frei, pro g-Atom (12 g) also 97 Kal.

Kohlendioxyd spielt in der Natur eine große Rolle. Es ist in der Luft enthalten; aus ihr nehmen es die Pflanzen auf und reduzieren es bei Gegenwart von Wasser zu Formaldehyd $H \cdot CHO$ (*v. Baeyer, Willstätter*). Aus diesem entstehen durch Kondensation Zucker $C_6H_{12}O_6$, die wieder das Material für alle weiteren Synthesen in der Pflanze abgeben. Dieser Reduktionsprozeß des CO_2 erfordert Zufuhr von Energie (pro Mol. 115 Kal.), welche die Pflanze der strahlenden Energie (Licht) der Sonne entnimmt. Dabei dient der grüne Farbstoff (Chlorophyll) als Vermittler der Energieübertragung. Bei dem Prozeß wird Sauerstoff frei: $CO_2 + H_2O = H \cdot CHO + O_2$. Die Tiere verbrennen in ihrem Organismus diese pflanzlichen Stoffe zu Kohlendioxyd, das sie ausatmen. So macht also das Kohlendioxyd einen großen Kreisprozeß durch.

Wässerige Lösungen von CO_2 enthalten die **Kohlensäure,** $CO < {OH \atop OH}$, oder besser $[CO_3]H_2$, aber nur in ganz geringer Menge, während sie ganz überwiegend (99 %) CO_2 als solches enthalten.

Das ist der Grund, warum man die Kohlensäure für eine sehr schwache Säure hielt. In Wirklichkeit ist die Kohlensäure ziemlich stark dissoziiert, stärker als Ameisensäure; nur ist eben in wäss. Lösung sehr wenig überhaupt vorhanden. Sie ist also weitgehend nicht elektrolytisch (§ 41), sondern „hydrolytisch", d. h. in $H_2O + CO_2$ dissoziiert. Dasselbe

gilt für ihre löslichen Salze, die sie als zweibasische Säure bildet. Sie zerfallen ebenfalls weitgehend in CO_2 und MeOH, so daß ihre Lösungen stark alkalisch reagieren. z. B. Soda. Die meisten Carbonate sind allerdings fast unlöslich.

§ 104a. Carbonylchlorid, **Phosgen** $COCl_2$ aus CO + Chlor im Sonnenlicht. Gas vom Kp. + 8,2 °. Äußerst heftiger Geruch, sehr giftig. Vielfach in der organischen Synthese zur Einführung von — CO — Gruppen verwendet.

Schwefelkohlenstoff CS_2 entsteht, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Farblose, meist (durch Zersetzung) faulig riechende, erst bei — 108 ° erstarrende Flüssigkeit. Stark lichtbrechend, Kp. 46 °. Brennt mit bläulicher Flamme. Löst viele Stoffe, z. B. Phosphor, Schwefel, Jod, Harze. Wird ferner zur Herstellung von Kunstseide (Viscose) aus Zellstoff verwendet. Die Dämpfe sind leicht entzündlich und sehr giftig. Entsteht aus den Elementen mit negativer Bildungswärme (— 25,4 Kal.), was auf einen tiefgehenden Unterschied zwischen Schwefel und Sauerstoff (bei CO_2) hindeutet.

Kohlenoxysulfid COS. Unangenehm riechendes Gas, brennbar.

Trithiokohlensäure H_2CS_3. Rotbraunes, unbeständiges Öl. Die Salze entstehen aus Schwefelalkalien durch CS_2.

Carbide. Unter Carbiden versteht man die Verbindungen des Kohlenstoffes mit anderen Elementen. Es gibt drei Typen: 1. Legierungsähnliche, die sehr hart und metallisch leitend sind, z. B. Eisencarbid Fe_3C. 2. Verbindungen des vierwertigen C, die als Metallsalze des Methans CH_4 aufzufassen sind, wie SiC, Al_4C_3. 3. Metallverbindungen des Acetylens C_2H_2, zu denen das wichtige Calciumcarbid CaC_2 gehört. Geben mit Wasser Acetylen.

§ 105. **Leuchtgas**. Wenn man Steinkohle unter Luftabschluß erhitzt, so gibt sie die in ihr noch vorhandenen flüchtigen Bestandteile ab, und es bleiben nur der Kohlenstoff und die nicht flüchtigen Aschenbestandteile zurück, als **Koks**. Es geschieht dies in großen Retorten. Die entweichenden Bestandteile sind:

1. **Ammoniak**, resp. kohlensaures Ammonium, das in verdünnten Säuren aufgefangen wird. Diese „Gaswässer" werden auf Ammonsulfat verarbeitet (s. d.).

2. **Der Steinkohlenteer** ist ein Gemenge einer großen Anzahl mehr oder minder flüchtiger, flüssiger und fester Stoffe, das in gekühlten Vorlagen aufgefangen wird. Er ist die Fundgrube sehr vieler wichtiger Stoffe, die namentlich für die Farbstofftechnik und die Herstellung von Heilmitteln von außerordentlichem Werte geworden sind, wie z. B. Benzol, Anilin, Naphthalin, Anthracen, Carbolsäure, Pyridin usw. (vgl. Org. Ch.).

3. **Leuchtgas**, ein Gemenge verschiedener Gase, das als Stoff für Heizung und Beleuchtung große Bedeutung erlangt hat. Es besteht im wesentlichen aus Wasserstoff (ca. 40 %) und Grubengas CH_4, dem als eigentlich leuchtende Bestandteile Äthylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2 beigemengt sind. Seine Giftigkeit verdankt es einer Beimengung von 8—12 % Kohlenoxyd, seinen Geruch dem Acetylen.

Ähnlich sind die Produkte der eig. Kokerei, bei der die Kohlen mit Wasserdampf in Generatoröfen ohne äußere Heizung verschwelt werden. Auch hier entsteht neben Koks und flüchtigen Produkten ein Heizgas mit weniger C, aber mehr H_2.

Der Braunkohlenteer enthält kein Benzol, Naphtalin oder Anthracen, vielmehr aliphatische Kohlenwasserstoffe (Paraffine), Phenole usw. Ganz ähnlich verhält sich Steinkohlenteer, der bei niedriger Temp., z. B. im Vakuum erzeugt wurde (**Urteer**); die Benzole usw. des Steinkohlenteers bilden sich also erst sekundär durch Überhitzung der zuerst entstehenden Destillate.

Verbrennung und Flamme.

Eine Verbrennung im chemischen Sinne ist eine Vereinigung eines Stoffes mit Sauerstoff. Eine Verbrennung im physikalischen Sinne ist ein Prozeß, der unter Wärme- und Lichtentwicklung vor sich geht, meist mit dem Bilde einer

Flamme. Eine Flamme entwickelt sich nur dort, wo ein Gas in einem anderen verbrennt. Feste Körper verbrennen wohl unter Erglühen, aber nie mit Flamme. Reiner Kohlenstoff verbrennt ohne Flamme, da er nicht in den gasförmigen Zustand übergeht. Gewöhnliche Kohle dagegen spaltet beim Erwärmen, wie wir sahen, gasförmige, brennbare Substanzen ab, die dann mit Flamme verbrennen.

Die Verbrennung von Gasen in Sauerstoff ist die häufigste Ursache der Flammenbildung. Doch ist die Verbrennung eine relative Erscheinung. Wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas in Sauerstoff verbrennen, so verbrennt Sauerstoff umgekehrt in diesen Gasen, wie sich experimentell zeigen läßt, und zwar unter Bildung einer Sauerstoffflamme.

Wenn ein reines Gas in einem anderen brennt, ist seine Flamme meist sehr schwach leuchtend, wie z. B. die Wasserstofflamme an der Luft. Stark leuchtend ist eine Flamme nur dann, wenn sie feste, nicht vergasbare Partikelchen enthält. Diese können entweder von den strömenden Gasen mechanisch mitgeführt sein, wie z. B. Staub usw., oder sie können sich bei dem Prozeß der Verbrennung erst bilden. Während z. B. Methan CH_4 an der Luft direkt zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, also nicht leuchtet, scheidet sich beim Verbrennen von Acetylen C_2H_2, das beträchtlich mehr Kohlenstoff enthält, ein Teil dieses Kohlenstoffes in festen Partikelchen in der Flamme ab, die nun beginnen zu glühen: die Flamme leuchtet. Man kann dies nachweisen, indem man in die Flamme ein kaltes Stück Porzellan oder dergl. hält; es schlägt sich schwarzer Kohlenstoff, Ruß, darauf nieder.

Das Bild einer solchen Flamme, z. B. einer Stearinkerze, ist also folgendes: Das Stearin zersetzt sich an dem heißen Docht in verschiedene Kohlenwasserstoffe, u. a. Äthylen. Dieses wird also verbrannt. Die entstehende Flamme läßt deutlich drei Schichten unterscheiden:

1. den Kern. Dieser besteht aus unzersetzten Gasen, die vorläufig, von der Luft abgeschlossen, nicht verbrennen können.

2. die leuchtende Schicht. In dieser geht die Zersetzung des Äthylens unter Abscheidung von Kohlenstoff vor sich, der, zur Weißglut gebracht, leuchtet.

3. den Mantel, eine kaum sichtbare, schwach bläulich leuchtende Schicht, in der die eigentliche Verbrennung auch des Kohlenstoffs beendigt wird, weil hier genügend Luft zugeführt wird. Hier ist die heißeste Stelle der Flamme.

Genau so verhält sich z. B. die Leuchtgasflamme. Wenn man aber das Leuchtgas vor der Verbrennung mit so viel Luft mischt, daß jedes Kohlenstoffpartikelchen, das bei der Zersetzung des Äthylens entsteht, sofort damit in Berührung tritt, so hört das Leuchten auf: die Flamme wird aber dadurch viel heißer. Zu diesem Zwecke dient der vielbenutzte Bunsenbrenner.

Andererseits gibt es zahlreiche Mittel, um einer Flamme einen möglichst großen Leuchteffekt zu verleihen. Solche Brenner, welche eine möglichst große leuchtende Fläche zu erzielen suchen, sind z. B. der Argandbrenner, der Regenerativbrenner u. a., doch wurden diese durch die Einführung des Gasglühlichts (s. bei Thorium) völlig verdrängt, das seinerseits auf der Anwendung besonders stark leuchtender Stoffe basiert. Auch das Acetylen dient vielfach als Leuchtquelle (s. Org. Chemie).

§ 106. Silicium.

Si; Atomgewicht 28,3. Vierwertig.

Vorkommen: In der Natur als Kieselsäure und kieselsaure Salze sehr weit verbreitet. Etwa $^1/_4$ unserer Erdrinde besteht aus Silicium. Es bildet den Grundstein der anorganischen Natur, wie der Kohlenstoff den der organischen. Denn fast alle gebirgsbildenden Gesteine enthalten Silicium: Granit, Gneis, Basalt, Ton, Schiefer u. a. Auch der Sand und die Ackererde bestehen hauptsächlich aus Kieselsäure. Nur dem Kalk ist eine annähernd so wichtige Rolle zuzuschreiben. Die Kieselsäure ist in diesen Gesteinen hauptsächlich an Calcium, Kalium und Aluminium gebunden. Auch manche tierischen und pflanzlichen Gewebe enthalten Kieselsäure.

Darstellung: Kristallisiert erhält man es durch Glühen von Kieselfluorkalium mit Zink oder Aluminium oder von C (oder Calciumcarbid) mit Sand (technische Darstellung): $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$. Schwarze Oktaëder. Bleibt beim Erhitzen an der Luft bis zur hohen Rotglut unverändert, verbrennt dann zu SiO_2, wird nicht durch Säuren angegriffen, löst sich aber in kochender Kalilauge zu Kaliumsilikat unter Abgabe von Wasserstoff.

Siliciumwasserstoff, Silan, SiH_4, aus Magnesiumsilicid $SiMg_2$ und konz. Schwefelsäure, ein in reinem Zustande nicht selbstentzündliches Gas, das durch Beimengung von flüssigem Siliciumwasserstoff Si_2H_6 sich an der Luft leicht entzündet. Auch einige Derivate dieser Silane, die formal den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen entsprechen, lassen sich herstellen, so Siliciumchloroform $SiHCl_3$, sie sind aber in ihren Eigenschaften sehr abweichend, vor allem sehr empfindlich gegen Sauerstoff.

Siliciumchlorid $SiCl_4$ aus Silicium und Chlor. Farblose Flüssigkeit. Ähnlich Bromid und Jodid.

Siliciumfluorid SiF_4. Aus Siliciumdioxyd (Quarz) SiO_2 und Fluorwasserstoff HF. Gasförmig, Kp. —75°. Diese Reaktion erklärt die Empfindlichkeit der Silikate, z. B. Glas, gegen Flußsäure. Mit Wasser bildet es die komplexe Kieselfluorwasserstoffsäure. $3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2[SiF_6]$.

SiF_4 und damit Kieselflußsäure wird als Nebenprodukt, z. B. bei der Verarbeitung fluorhaltiger Phosphorite zu Superphosphat, gewonnen. Die Säure wird zur Schädlingsbekämpfung benutzt.

Siliciumcarbid, (Silundum, **Carborundum**) CSi, entsteht aus Kohle und Sand im elektrischen Ofen bei 3000°. Es sind grünglänzende Kristalle von großer Widerstandsfähigkeit und Härte, die nur dem Diamanten und dem Borcarbid nachsteht; es wird deshalb als ausgezeichnetes Schleifmaterial und zu elektrischen Heizkörpern verwendet.

§ 107. **Siliciumdioxyd** SiO_2, **Kieselsäureanhydrid** kommt in der Natur in mannigfachen Formen vor.

Kristallisiert u. a. als: Quarz, Bergkristall[1]) (farblos), Rauchtopas (gelb), Amethyst (violett), Mikrokristallinisch u. a. als: Chalcedon, Achat, Chrysopras, Feuerstein. Amorph als Opal, Kieselsinter, Sand usw.

Verwendung: 1. für optische Zwecke (Bergkristall), 2. zur Fabrikation von Glas, Mörtel, Kalksandsteinen usw., 3. zu mehr oder minder durchsichtigen „Quarzglas"-Geräten in der chemischen Großindustrie und im Laboratorium (durch Schmelzen von Quarz in elektrischen Öfen oder im Knallgasgebläse).

Ferner findet sich Kieselsäureanhydrid in den Panzern kleinster Lebewesen, der Diatomeen, die massenhafte Ablagerungen bilden (Kieselgur, Infusorienerde). Zur Wärmeisolierung von Dampfleitungen und zur Darstellung von Dynamit benutzt (s. Org. Chemie). Auch manche höhere Pflanzen, z. B. Schachtelhalm, Bambus, häufen Kieselsäure auf, sowie ferner einige Schwämme (Kieselschwämme). Auch andere tierische Gewebe enthalten geringe Mengen Silicium, am meisten Vogelfedern; z. T. in organischer Bindung.

Darstellung und Eigenschaften: Versetzt man kieselsaures Natrium oder Kalium mit Salzsäure, so scheidet sich eine Gallerte aus, die nach dem Trocknen ein feines Pulver, die **Kieselsäure** darstellt. Diese geht durch Glühen in SiO_2 über. Amorphes, weißes Pulver, F. ca 1650°. Künstlich dargestelltes SiO_2 löst sich in Alkalien zu Alkalisilikat, das natürliche kristallisierte nicht. Die „Kieselsäure" hat weder die Zusammensetzung $Si(OH)_4$ noch H_2SiO_3; sie scheint kaum eine Säure im strengen Sinne zu sein, vielmehr nur eine Adsorptionsverbindung von kolloidem (s. u.) $SiO_2 + H_2O$; eine wahre Kieselsäure, mit dem Anion SiO_3'' oder $HSiO_3'$, gibt es wohl überhaupt nicht, da eine elektrolytische Dissoziation nicht nachweisbar ist, vielmehr sogar die Alkalisalze Na_2SiO_3 schon bei relativ geringer Verdünnung fast völlig hydrolytisch dissoziieren (§ 104).

Eine scheinbare Lösung der oben genannten Gallerte

[1]) κρύσταλλος bedeutet griechisch Eis. Der Bergkristall wurde von den Griechen so genannt, und der Name „Kristall" ging von ihm auf die andern Körper über.

erhält man durch Dialyse einer Lösung von kieselsaurem Natrium, die überschüssige freie Salzsäure enthält. In dieser ist Kieselsäure löslich. Gießt man die Lösung in ein Gefäß, das unten mit einem Pergamentpapier verschlossen ist, und setzt es in Wasser, so diffundiert aus dem Gefäß (Dialysator) das Chlornatrium und die freie Salzsäure heraus und man behält eine reine Lösung von Kieselsäure. Die Salzsäure nämlich ist imstande, das Pergament zu durchdringen, die Kieselsäure hingegen nicht.

§ 108. Solche Körper, die durch Membranen zu dringen imstande sind, nannte *Graham* (1862) Kristalloide, die andern Kolloide. Jedoch hat sich gezeigt, daß die Kolloide noch durch viele andere Eigenschaften charakterisiert sind. Man kann überhaupt nicht von kolloiden Stoffen, sondern nur von einem kolloiden Zustand der Stoffe sprechen (§ 53a). Bei den anorganischen Kolloiden handelt es sich meist überhaupt nicht um echte Lösungen, sondern nur um feinste Suspensionen (Suspensionskolloide) fester Partikeln in Wasser. Wenn man die elektrische Ladung entfernt, fallen die Kolloide aus, z. B. durch Zusatz geringer Mengen von Salzen (Ausflockung). Die kolloidal gelöste Kieselsäure ist dagegen kein typisches Suspensoid, sie nähert sich in gewissen Eigenschaften den hydrophilen Kolloiden, da sie z. B. erst bei größeren Elektrolytzusätzen ausfällt.

Alle Kolloide haben wegen ihrer großen Oberfläche die Eigenschaft, Stoffe lose zu binden (Adsorption). So ist auch sowohl die Gallerte wie auch die sog. kolloidale Kieselsäurelösung, das Sol, eine Mischung von SiO_2 mit adsorbiertem Wasser, das auch beim Trocknen der Gallerte nicht ganz entweicht, so daß scheinbar trockene Komplexe von $SiO_2 + aq.$ in ungefährer Zusammensetzung H_2SiO_3 zurückbleiben. Ein ähnliches, besonders stark adsorbierendes und deswegen praktisch benutztes Gel entsteht aus Natriumsilikat durch konz. H_2SO_4 (Silica-Gel).

Nicht einmal die Alkalisalze haben genau die Zusammensetzung Me_2SiO_3; die natürlichen Silikate leiten sich von komplexen, sog. Polykieselsäuren ab, die auf die Grundform

$[SiO_6]Me_8$ zurückgehen, indem nun SiO_4 koordinativ zweiwertig für zwei O an den Kern tritt, z. B. $\left[Si \begin{matrix} O_4 \\ (SiO_4) \end{matrix}\right]\begin{matrix} Mg_3 \\ H_2 \end{matrix}$ (Serpentin) u. v. a. Durch Eintritt anderer Metalle an den Kern, sowie von Fluor entstehen die großen Mannigfaltigkeiten der natürlichen Silikate.

Titan, Ti; Zirkonium, Zr, Hafnium, Hf.

§ 109. Drei Elemente, die sich an das Silicium anschließen, zu dem sie das periodische System stellt. Sie zeigen in ihren Oxydhydraten, z. B. $Ti(OH)_4$, nur noch schwach sauren Charakter, nähern sich also den Metallen.

Titan findet sich als TiO_2 in verschiedenen Kristallformen vor, ferner als Ferrotitanat in Eisenerzen. Reines Ti erhält man aus $TiCl_4$ mit Na, ist äußerlich ein Metall. F. ca. 1800°. Titan tritt vier-, drei- und zweiwertig auf. Titantetrachlorid $TiCl_4$ ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit. Verwendet wird das Metall als Stahlzusatz, Titandioxyd zu Porzellanglasuren, in der Glas- und Emaillefabrikation; ferner zu Laboratoriumsgeräten (Schalen, Röhren usw.) als sog. „Titanglas“, d. i. eine Lösung des schwer schmelzbaren Oxydes oder Silikates in überschüssiger Kieselsäure für Temperaturen bis zu 1500°.

Zirkonium in der Natur als Silikat $ZrSiO_4$ (Zirkon, Hyacinth). F. des Metalls ca. 1530°. In seinen Verbindungen ist es vierwertig und in diesen dem Si, Sn, Ti sehr ähnlich. Anwendung: als Zirkonerde (ZrO_2) zu blendend weißem Zirkonlicht (im Knallgasgebläse), zu Emaillen statt des teureren Zinnoxydes; zu Tiegeln und Röhren, auch mit Graphit zu elektrischen Heizmassen, endlich wie TiO_2 als „Zirkonglas“ (Siloxyd) bis zu 1300° als Ersatz für Quarzglas.

Zur Zirkongruppe gehört auch das 1922 neu entdeckte Element Hafnium mit der O. Z. 72, das man bisher bei den seltenen Erden gesucht hatte; ein ständiger Begleiter des Zr.

Noch metallähnlicher sind die drei letzten Elemente dieser Gruppe des periodischen Systems. Wir wollen sie deshalb auch bei den Metallen behandeln. Es sind dies Germanium, Zinn, Blei.

Übergang zu den Metallen.

§ 109a. Nur die beiden ersten Gruppen des periodischen Systems, die Gruppe der Alkalimetalle und die der alkalischen Erden, sind rein metallischer Natur. Die übrigen Gruppen zeigen die Eigentümlichkeit, daß ihre niederen Glieder Metalloide sind, während die Elemente mit höherem Atomgewicht immer mehr metallischen Charakter tragen. Ihre Verwandtschaft mit den Metalloiden zeigt sich dann nur noch darin, daß ihre höheren Sauerstoffverbindungen Säuren bilden, die den Säuren der Metalloide derselben Gruppe analog sind. So findet sich in der siebenten Gruppe neben den Halogenen das Mangan, das als siebenwertiges Element eine Säure, die Übermangansäure $HMnO_4$ bildet, die der Überchlorsäure $HClO_4$ analog ist. Zur Schwefelgruppe gehören die Elemente Chrom, Wolfram, Molybdän, welche der Schwefelsäure analoge Säuren, die Chromsäure H_2CrO_4, Wolframsäure, Molybdänsäure bilden. An die Kohlenstoff-Siliciumgruppe schließen sich Zinn und Blei, die in der Zinnsäure und Bleisäure der Kohlensäure resp. Kieselsäure H_2SiO_3 analoge Säuren bilden. Zur Stickstoffgruppe gehört in ähnlicher Weise das Wismut. Doch sind andererseits die Eigenschaften der Elemente selbst, sowie die ihrer niederen Sauerstoffverbindungen ganz metallisch, so daß wir alle diese Elemente bei den Metallen abhandeln wollen. In der sonst ganz metallischen dritten Gruppe ist nur das Anfangsglied, das Bor, noch von nichtmetallischer Natur, doch auch schon in abgeschwächter Form, so daß es gewissermaßen einen Übergang zu den Metallen bildet. Es bildet zwar noch als Hydroxyd eine (schwache) Säure; sein Chlorid ist durch Wasser zersetzlich — Eigenschaften nichtmetallischer Natur; — doch nähert es sich auch in mancher Beziehung den Metallen, namentlich dem Aluminium, dadurch, daß sein Oxyd sowohl als Base, wie als Säure auftreten kann. Es möge deshalb gesondert besprochen werden.

§ 110. Bor.

B; Atomgewicht 10,8.

Vorkommen: In der Natur als Borsäure $B(OH)_3$ und deren Salze: Borax (borsaures Natrium), Boracit (Staßfurt), Pandermit $Ca_2B_6O_{11}$ (Kleinasien) u. a.

Darstellung: Aus BCl_3 durch H_2 bei sehr hoher Temperatur.

Eigenschaften: Bor kann sowohl amorph als auch kristallisiert erhalten werden. Die Borkristalle sind dem Diamanten sehr ähnlich, namentlich an Härte. Bor ist sehr beständig gegen chemische Einwirkungen, doch ist es eines der Elemente, die sich direkt mit Stickstoff verbinden, zu einem festen weißen, beständigen Körper, Bornitrid BN. Es ist drei- und vierwertig, die ionisierten Salze der Komplexsäuren scheinen sich von einem koordinativ vierwertigen B abzuleiten, wie beim P. (scheinbare Fünfwertigkeit).

Borwasserstoffe. (Borane) Unangenehm riechende Gase, unbeständig. Es gibt Wasserstoffverbindungen vom vierwertigen Bor, so B_2H_6, B_4H_{10}, andere bestehen aus gemischten Ketten von B^{III} und B^{IV} *(A. Stock)*.

Borfluorid BF_3 bildet sich beim Erhitzen von Bortrioxyd B_2O_3 mit Flußspat CaF_2 auf hohe Temperatur. Farbloses Gas, das sich mit Flußsäure zu einer komplexen starken Säure, der Borfluorwasserstoffsäure $[BF_4]H$ vereinigt.

Borchlorid BCl_3 durch Überleiten von Chlor über erhitztes Bor. Farblose Flüssigkeit, Kp. 12,4°, durch Wasser zersetzt in Borsäure und Chlorwasserstoff.

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Borsäure $B(OH)_3$ kommt in einigen heißen Quellen frei vor. Fumarolen sind heiße Gase, die in vulkanischen Gegenden (Toskana) aus der Erde strömen und Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff mit sich führen. Sie werden in flache Becken mit Wasser (Lagoni) geleitet; aus diesen wird dann die Borsäure gewonnen.

Darstellung: Aus Borax durch Salpetersäure.

Eigenschaften: Farblose Schüppchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Glühen in Bortrioxyd B_2O_3 über. Eine alkoholische Borsäurelösung brennt mit grüngesäumter Flamme. (Nachweis.) Leichtes Antisepticum. Die Salze der normalen Borsäure sind nicht bekannt. Der **Borax** (s. a. Natriumborat § 117) leitet sich von einer komplexen Säure $H_2[B_4O_7]$ ab; außerdem gibt es zahlreiche stark dissoziierte organisch-komplexe Borsäuren, Borweinsäure usw. Bei der Elektrolyse borsaurer Salze oder durch H_2O_2 entstehen die als Waschmittel (z. B. Persil) wichtigen Perborate, Salze der Säure HBO_3.

Verwendung des Bor: als Borax zum Löten, als Waschmittel; mit Magnesiumsulfat als feuersicherer Anstrich. Borsäure in Borsilikatgläsern zu Thermometern für hohe Temperaturen und zu optischen Gläsern, sowie zu Edelsteinnachahmungen. Die Verwendung zur Konservierung von Nahrungsmitteln ist verboten.

B. Metalle.

§ 111. Eine scharfe Abgrenzung der Metalle in rein chemischem Sinne von den Nichtmetallen ist nicht möglich, wenn man die Elemente als chemische Systeme, d. h. mit ihren Verbindungen prüft. Scharf charakterisierbar ist nur das Metall als solches, das Element allein betrachtet, und auch dies nur in festem Zustande: durch den metallischen Zustand.

Dieser beruht darauf, daß die Metalle im festen Zustand aus freien, positiv geladenen Ionen bestehen, keine Moleküle bilden, und die übrig bleibenden Elektronen frei beweglich von einem Kation zum anderen wandern können. Dadurch erklärt sich die Haupteigenschaft des metallischen Zustandes, die sog. metallische Leitung des

elektrischen Stromes, bei der im Gegensatz zu den Elektrolyten keine chemische Veränderung eintritt. Im Zusammenhang damit steht die sehr hohe Undurchsichtigkeit der Metalle, und damit wieder ihr charakteristischer Glanz. Alle diese Eigenschaften verschwinden im Gaszustande, in dem alle Metalle nicht mehr aus Ionen, sondern aus neutralen Atomen bestehen, die nicht mehr den Strom leiten und Licht hindurchlassen. Da die festen Metalle bereits Kationen sind, so bilden sie auch bei der Lösung in Elektrolyten ausschließlich positiv geladene Ionen (Kationen), sind also basenbildend, außer wenn sie Komplexionen bilden, wie z. B. die Anionen $[AuCl_4]'$, $[PbO_2]''$. Diese entstehen nur aus Schwermetallen mit kleinem Atomvolumen (s. u.).

Ein weiteres eindeutiges Kennzeichen ist, daß Metalle sich — ohne chemische Veränderung — nur in Metallen lösen, nicht aber in irgendeinem anderen Lösungsmittel. Die Lösungen der Metalle ineinander, die nach ihrer Mischung in flüssigem Zustande erhalten werden (Legierungen), bleiben dann nach dem Erstarren als homogene Gemische, als feste Lösungen bestehen. Legierungen mit Quecksilber nennt man Amalgame. Man kann Legierungen geeigneter Metalle in jedem beliebigen Mengenverhältnisse darstellen.

Doch gibt es auch kristallisierte Legierungen von bestimmter atomistischer Zusammensetzung, die in den Kristallen stets gleich bleibt, die also wirkliche Verbindungen darstellen.

Von sonstigen physikalischen Kennzeichen der Metalle sei noch erwähnt, daß sie sehr gute Wärmeleiter sind.

Sie sind meist dehnbar und zähe. Bei einigen gibt es spröde Modifikationen, wie beim Zinn, das den Nichtmetallen noch näher steht. Sie sind mehr oder minder leicht schmelzbar, am leichtesten die Alkalimetalle, am schwersten Wolfram und Osmium. Die leicht schmelzbaren Metalle sind auch leicht zu verflüchtigen, so siedet z. B. Kalium bei 660^0. Sie zeigen ein sehr verschiedenes spez. Gewicht. Das leichteste aller Metalle ist das Lithium: spez. Gewicht 0,59; das schwerste das Osmium: spez. Gewicht 22,4.

Das Verhältnis $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Spez. Gew.}}$ nennt man das Atomvolumen. Es ist am größten bei den Alkalimetallen, am kleinsten bei den Schwermetallen. Das Atomvolum ist eine sehr wichtige Konstante, da es mit der Festigkeit der chemischen Bindung und der Neigung zu Komplexbindungen zusammenhängt (vgl. § 38).

Es seien die Atomvolume der wichtigsten Metalle hier abgerundet angegeben: Na 25, K 45 Cs 75; Ca 26 Sr 32, Ba 37 Al 11, Fe und Verwandte ca. 7, Ag 12, Hg 15, Pb 21 Gold und Platinmetalle ca. 11.

Vom chemischen Verhalten der Metalle sei allgemein folgendes bemerkt:

§ 111a. Die Metalle bilden keine gasförmigen, beständigen Wasserstoffverbindungen, im Gegensatz zu den Nichtmetallen, sondern diese charakteristischen Hydride werden überaus unbeständig (Bi, Pb) oder fehlen ganz. An ihre Stelle treten entweder Legierungen mit Wasserstoff (Typus Palladium) ganz metallischer Natur oder aber (Alkalimetalle, Ca) feste, salzartige Hydride, in denen H als Anion auftritt, z. B. K˙H'. Die Chloride der Metalle sind im Gegensatz zu den Metalloidchloriden meist gegen Wasser beständig.

Die normalen Oxyde der Metalle sind mehr oder weniger basenbildender Natur, während die der Nichtmetalle säurebildend sind. Die Oxyde der Alkalimetalle und der alkalischen Erden nehmen Wasser auf unter Bildung von Hydroxyden. Die meisten Metalloxyde tun dies in der Kälte nicht, indessen sind ihre Hydroxyde auf andere Weise, nämlich durch Fällen der Salze mit Kalilauge erhältlich, z. B.: $FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl$.

Einige Metalle haben keine Hydroxyde, z. B. Silber, Gold. Diese vereinigen sich auch nicht direkt mit Sauerstoff. Man nennt sie wegen ihrer Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse Edelmetalle.

Die höheren Oxyde der Metalle sind entweder indifferente Peroxyde oder Säurebildner durch komplexe

Anionen, z. B. Mn_2O_7, Übermangansäureanhydrid:

$$Mn_2O_7 + 2KOH = 2K[MnO_4] + H_2O$$

Übermangans. Kalium.

Die Hydroxyde der Metalle sind Basen und geben mit Säuren Salze. Die Salze zeigen sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse in Wasser (vgl. die Tabelle). Bemerkenswert ist die fast durchgängige Leichtlöslichkeit aller Salze der Alkalien und aller Nitrate.

Soweit die Salze meßbar löslich sind, ist auch ihre elektrolytische Dissoziation bekannt, die sehr verschieden ist, je nach der Stärke (§ 44) der sie bildenden Base resp. Säure. Alle Schwermetallsalze mit Ausnahme der Nitrate sind relativ wenig elektr. dissoziiert, dagegen meist stark hydrolytisch dissoziiert, so daß z. B. durch viel Wasser die Hydroxyde oder Oxyde ausfallen.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Metalle gegen Wasser und Säuren. Die Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere erst in der Hitze geben an das Wasserstoffion des Wassers ein Elektron ab, entladen es, verdrängen so den Wasserstoff und binden das OH zu Hydroxyden; noch leichter aus verdünnten Säuren, wobei dann die entsprechenden Salze entstehen. Doch ist diese Fähigkeit sehr verschieden, die Löslichkeit in Säuren nimmt in einer bestimmten Reihe ab[1]. Bei der Lösung treten also metallische Kationen auf. Ebenso können aber Metallkationen wieder von anderen Metallen entladen werden. So scheidet Eisen oder Zink das Kupfer aus seinen Salzen aus, indem es sich an seine Stelle setzt, Kupfer wieder das Silber usw. Man kann folgende Reihe der wichtigsten Kationen aufstellen, in der jedes Metall die folgenden entladet:

K Na Ba Zn Fe Sn Pb **(H)** Cu Hg Ag Pt Au.

§ 112. Diese Reihe nennt man die **Spannungsreihe** der Metalle; sie ist der Ausdruck ihrer verschieden großen

[1] Es handelt sich hier im wesentlichen um Salzsäure und Schwefelsäure. Von der Salpetersäure, die oxydierend ohne Wasserstoffentwicklung löst, muß dabei ganz abgesehen werden.

Tabelle der Löslichkeits-Verhältnisse in Wasser.

<table>
<tr><th></th><th>Alkali-metalle</th><th>Alkalische Erden</th><th>Mg</th><th>Zn</th><th>Eisen-gruppe</th><th>Pb</th><th>Cu</th><th>Hg</th><th>Ag</th><th>Au</th><th>Pt</th></tr>
<tr><td>Metalle selbst</td><td colspan="2">zersetzen Wasser</td><td>zers. schwer</td><td colspan="8">zersetzen Wasser in der Kälte nicht</td></tr>
<tr><td>Oxyde</td><td colspan="3">zersetzen Wasser</td><td colspan="8">zersetzen Wasser nicht</td></tr>
<tr><td>Hydrate</td><td>löslich</td><td>löslich</td><td>unl.</td><td>unl.</td><td>unl.</td><td>unl.</td><td>unl.</td><td colspan="4">nicht bekannt</td></tr>
<tr><td>Carbonate</td><td>löslich</td><td colspan="8">unlöslich</td><td colspan="2">nicht bekannt</td></tr>
<tr><td>Chloride</td><td colspan="5">löslich</td><td>schwer</td><td>Cu Cl unl.
Cu Cl_2 lösl.</td><td>Hg Cl unl.
Hg Cl_2 lösl.</td><td>unl.</td><td colspan="2">löslich</td></tr>
<tr><td>Phosphate</td><td>löslich</td><td colspan="8">unlöslich</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Sulfate</td><td>löslich</td><td>unlöslich</td><td colspan="3">löslich</td><td>unl.</td><td colspan="2">löslich</td><td>schwer</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Silicate</td><td>löslich</td><td colspan="8">unlöslich oder nicht bekannt</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Schwefel-metall in Wasser</td><td colspan="3">löslich</td><td colspan="7">unlöslich</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Schwefel-metall in Säuren*)</td><td colspan="5">löslich</td><td colspan="5">unlöslich</td><td>—</td></tr>
</table>

*) Salzsäure, Schwefelsäure. In Salpetersäure sind alle außer Quecksilbersulfid löslich.

Elektroaffinität. Jedes Metall hat an sich das Bestreben, sich in einer leitenden Flüssigkeit (Elektrolyt) negativ aufzuladen, und dementsprechend positiv geladene Kationen abzugeben (elektrolytischer Lösungsdruck). Aber die Größe dieses Druckes ist sehr verschieden, was nach der *Kossel*schen Theorie (§ 37) mit der Stärke der Atomladung und dem Atomvolumen zusammenhängt. Metalle mit starker Elektroaffinität (sog. elektronegative Metalle) senden in die Lösungen solcher mit schwächerer El.-Affin. ihre Ionen aus, wobei natürlich zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität die Ionen des schwächer elektroaffinen Metalles entladen werden müssen: das Metall scheidet sich als solches ab. Bringt man dies außerhalb der Flüssigkeit durch einen metallischen Leiter mit dem stärker elektroaffinen Metall in Verbindung, so wird die entstandene Potentialdifferenz ausgeglichen, es entsteht ein galvanischer Strom, wobei das stärker elektroaffine Metall zur Anode, das andere zur Kathode wird, indem die freien Elektronen durch den metallischen Leiter vom „negativen Pol" zum „positiven Pol" wandern und dort die angrenzenden Ionen entladen (§ 60). Es verdrängt also in der „Spannungsreihe" jedes Element alle rechts von ihm stehenden. Am leichtesten werden die ganz rechts stehenden Elemente verdrängt, die Edelmetalle. Ist das schwächer gebundene Kation $H^{\cdot}$, so entsteht bei der Berührung des Metalls mit ihm, also in Säuren, ungeladener, gasförmiger Wasserstoff, und das Metall löst sich auf.

Dies gilt für alle links vom H stehenden elektronegativen Metalle.

Das $H^{\cdot}$ steht in der „Spannungsreihe" zwischen Pb und Cu. Pb löst sich also gerade noch in Säuren, Cu nicht mehr. Die Säuren nicht mehr zersetzenden, schwach elektroaffinen Metalle sind die Edelmetalle; sie bilden z. T. überhaupt keine reinen Kationen mehr. Wohl aber neigen sie stark zur Bildung komplexer, meist negativer Ionen, die im Gegensatz dazu bei den stark elektroaffinen, z. B. Alkalimetallen, nicht gebildet werden. Die Ursache dafür liegt in der relativ schwachen Bindung

nur einer Ladung bei großem Atomvolum für die Alkalimetalle, der starken Mehrfachladung bei kleinem Atomvolum für die Schwermetalle (Näh. s. § 38).

§ 113. Gruppe der Alkalimetalle.[1]

Die Alkalimetalle sind einwertige Elemente. Die freien Metalle sind äußerst unbeständig. Sie ziehen an der Luft Wasser an und gehen in die Hydroxyde über. Sie zersetzen Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Ihre Hydroxyde sind sehr starke Basen. Ihre Salze sind fast durchweg in Wasser leicht löslich und — wegen der schwachen Ladung bei hohem Atomvolum — in Wasser weitgehend elektr. dissoziert.

Die Oxyde zersetzen Wasser unter Bildung der Hydroxyde. Diese geben selbst beim Glühen ihr Wasser nicht wieder ab.

Eng zusammengehörig sind K, Rb, Cs, während die Verbindungen des Na und Li wegen des kleineren Atomvolums sich etwas abweichend verhalten. Letztere nähern sich den Magnesiumverbindungen, vor allem durch die Schwerlöslichkeit des Karbonats und Phosphats.

Lithium. Li; Atomgewicht 7.

Vorkommen: In manchen Mineralien, z. B. Triphyllin, als Phosphat, im Lepidolith oder Lithionglimmer als Silicat, in alkalischen Quellen; in der Tabaksasche.

Darstellung: Durch Zersetzung des geschmolzenen Chlorlithiums mittels des elektrischen Stromes.

Das leichteste aller Metalle. Spez. G. 0,59. Weiches, silberweißes Metall.

Lithiumchlorid $LiCl$. Zerfließliche Kristalle.

Lithiumcarbonat Li_2CO_3. Ziemlich schwer, in der Kälte leichter als in der Wärme löslich.

Alle Lithiumsalze färben die Flamme des Bunsenbrenners karmoisinrot.

Lithiumsalze werden gelegentlich bei Gicht angewendet, da sie lösend auf Harnsäure einwirken.

[1]) Von arabisch al Kaljun = Soda.

§ 114. Natrium.

Na; Atomgewicht 23.

Vorkommen: Vor allem als Chlorid (Steinsalz, Kochsalz) in fester Form und im Meerwasser (2,7 %). Ferner als Nitrat (Chilesalpeter) und Fluorid mit Aluminiumfluorid als Kryolith, gelegentlich als Sulfat (Glaubersalz), sowie als Silikat in allen Gesteinen.

Historisches: Salze seit Urzeiten bekannt. Der Name stammt von dem hebräischen Neter = Soda. Das Metall wurde von *Davy* 1807 dargestellt.

Darstellung: durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid oder Natriumhydroxyd.

Eigenschaften: Weiches, mit dem Messer schneidbares, weißglänzendes Metall. F. 98°. Oxydiert sich an der Luft, zersetzt Wasser unter Wasserstoffentwicklung, muß deshalb unter sauerstofffreien Flüssigkeiten, z. B. Petroleum, aufbewahrt werden.

Natriumamid $Na \cdot NH_2$ aus Na und trockenem NH_3 bei 350°. Weiße Kristallmasse. Technisch wichtig, da es durch Kohle in NaCN übergeht. Auch bei organischeu Synthesen, z. B. Indigo, verwendet.

Natriumoxyd Na_2O zersetzt Wasser und wird zu Natriumhydroxyd. **Natriumperoxyd** Na_2O_2 durch Erhitzen von Natrium an trockener Luft. Kräftiges Oxydationsmittel, zum Bleichen verwendet.

Natriumhydroxyd NaOH, Natronhydrat oder **Ätznatron,** aus Natriumcarbonat und Calciumhydroxyd:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3,$$

ferner durch Elektrolyse von NaCl-Lösung. Es entsteht zunächst an der Kathode metallisches Natrium, das sich aber sofort unter Wasserstoffentwicklung in NaOH umsetzt, während Chlor an der Anode entweicht. Dieses Verfahren liefert also Wasserstoff und Chlor als Nebenprodukte.

Wenn man die Lösung während des Stromdurchganges dauernd umrührt, entweicht das Chlor nicht, sondern bindet

sich wieder an das NaOH und es entsteht Natriumchlorat $NaClO_3$ (s. b. Kaliumchlorat § 119).

Weiße, kristallinische Masse, leicht löslich in Wasser. Zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an. Sehr starke Base. In Lösung **(Natronlauge)** heftig ätzend. Verwendung hauptsächlich zur Seifenfabrikation (s. Org. Ch.). Ferner zur Aufschließung von Stroh u. dgl. (Entfernen der verholzenden Substanzen). Die so erhaltene reine Zellulose kann als Papier und zur Ernährung der Nutztiere dienen.

§ 115. Natriumchlorid, NaCl, **Kochsalz.** Im Meerwasser (ca. 2,7 %, Ostsee nur 1,5 %) und in gewaltigen Lagern (Steinsalz), z. B. in Staßfurt und Wieliczka in Galizien. Das Wasser des „Toten Meeres" enthält 8 % NaCl neben 10 % Magnesiumchlorid. NaCl wird sowohl bergmännisch gewonnen, als auch aus dem Meerwasser (Salzgärten) und den natürlich vorkommenden Solquellen.

Die Sole wird erst in den sog. Gradierhäusern, langen Gerüsten aus Dornenreisig, über die die Sole herabtropft, konzentriert und dann eingedampft. Das „Sudsalz" ist reiner als das Gips und Eisen enthaltende Steinsalz. Es kommt für Speisezwecke fast allein in Frage.

Glasglänzende Würfel. Ziemlich gleichmäßig löslich in heißem wie in kaltem Wasser, ca. 36 Teile auf 100 Teile Wasser. Das Chlornatrium wird in der chemischen Technik (Soda-, Glas-, Ultramarin-Fabrikation) in großen Mengen verwendet. Für den tierischen Organismus ist es unentbehrlich.

Der Jahresbedarf eines erwachsenen Menschen ist etwa 5 kg. Eine 0,9 %ige Lösung entspricht etwa den tierischen Gewebssäften und heißt „physiologische Kochsalzlösung".

Natriumjodid NaJ wird zuweilen an Stelle des Jodkaliums in der Medizin verwendet.

Natriumsulfat Na_2SO_4 kommt als das sog. Glaubersalz (mit 10 Mol. Kristallwasser) in vielen Mineralwässern vor; an einigen Stellen (Kaspisches Meer) in massenhaften Ablagerungen. Künstlich hergestellt (wasserfrei) aus NaCl mit Schwefelsäure oder durch Umsetzen von Magnesiumsulfat (Kieserit) mit NaCl in der Kälte. Ausgangsmaterial für den *Leblanc*-Prozeß (s. u.). Wirkt abführend.

Läßt man eine bei 33° gesättigte Lösung von Glaubersalz sich abkühlen, so scheidet sich nichts aus, solange die Flüssigkeit in Ruhe bleibt. Sobald man aber einen festen Körper in die Lösung taucht, scheidet sich plötzlich ein fester Brei von Glaubersalz ab. Eine solche Lösung, die mehr von einem Salz enthält, als sich bei der betreffenden Temperatur löst, nennt man eine übersättigte Lösung. Solche bilden auch andere Salze.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, aus schwefligsaurem Natrium Na_2SO_3 durch Kochen mit Schwefel. Stark reduzierend, entfärbt Jodlösung (Anwendung in der Maßanalyse) Löst Chlor- und Bromsilber und findet deshalb in der Photographie als Fixiersalz Anwendung.

Natriumhyposulfit $Na_2S_2O_4$ nimmt begierig Sauerstoff auf (Verwendung in der Gasanalyse). Das Salz selbst (Blankit) und eine Verbindung mit Formaldehyd (Rongalit) werden als wichtige Bleichmittel in der Färberei verwendet.

§ 116. **Natriumcarbonat, Soda** Na_2CO_3. Kommt in der Natur in einigen Gegenden vor, z. B. in Ägypten, wo es Tro-Na heißt, und im Wasser einiger „Salzseen", z. B. des amerikanischen Westens. Ferner in der Pflanzenasche, namentlich von Seepflanzen, z. B. Algen und Tangen (Varec in der Normandie, Kelp in England).

Darstellung außer den obengenannten Quellen für die Sodabereitung existieren heute drei wichtige Methoden:

1. Der Leblancsche Sodaprozeß. (*Leblanc* 1787.)

Natriumsulfat (meist aus NaCl im Betrieb selbst hergestellt) wird in Öfen mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle geglüht. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen:

a) Die Kohle reduziert das Natriumsulfat zu Natriumsulfid:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

b) Dieses setzt sich mit Calciumcarbonat zu Calciumsulfid und Natriumcarbonat um:

$$CaCO_3 + Na_2S = CaS + Na_2CO_3.$$

Das Natriumcarbonat wird aus der Schmelzmasse mit kaltem Wasser ausgelaugt und gereinigt. Es enthält

immer etwas Ätznatron. Das Calciumsulfid wird durch Zersetzung mit CO_2 auf Schwefel, SO_2 oder Natriumthiosulfat verarbeitet.

2. **Der Ammoniak-Soda (Solvay)-Prozeß.** (*Solvay* 1863.)

In eine etwa 15⁰/₀ige, mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung wird Kohlendioxyd eingeleitet, das aus kohlensaurem Kalk durch Glühen gewonnen wird. Es entsteht saures Ammoniumcarbonat, das sich mit dem Kochsalz zu Ammoniumchlorid und saurem Natriumcarbonat umsetzt. Das letztere ist schwer löslich und fällt aus.

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das saure Natriumcarbonat gibt beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und geht in Soda über:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das Kohlendioxyd wird wieder in den Betrieb zurückgeführt. Das Ammoniumchlorid wird durch Erhitzen mit gelöschtem Kalk oder Magnesia in Ammoniak zurückverwandelt:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O,$$

das wieder in eine Kochsalzlösung eingeleitet wird. So sind die eigentlichen Rohstoffe die denkbar billigsten: Kochsalz und kohlensaurer Kalk. Das Ammoniak wird stets regeneriert. Als Nebenprodukt entsteht Chlorcalcium resp. Chlormagnesium. Der *Solvay*prozeß hat den *Leblanc*schen schon zum größten Teil verdrängt.

3. aus elektrolytisch gewonnenem NaOH durch Einleiten von CO_2. Dies Verfahren ist beim Na noch nicht so eingebürgert wie beim K, aber von sehr großer Zukunft.

Auch aus dem grönländischen Mineral Kryolith (§ 67) wird durch einen komplizierten Prozeß Soda dargestellt. Diese Darstellung hat dort, wo der Kryolith leicht zugänglich ist, z. B. in Amerika, ebenfalls Bedeutung.

Natriumcarbonat kristallisiert mit 10 Mol. Wasser in monoklinen Prismen, die an der Luft verwittern und in feines Pulver zerfallen, aber nicht zerfließen, wie K_2CO_3.

Es schmilzt bei 32,5° im Kristallwasser und gibt bei 100° alles Wasser ab (kalzinierte Soda). Die wässerige Lösung reagiert wegen der starken hydrolytischen Dissoziation in NaOH und H_2CO_3 alkalisch.

Soda ist technisch ein sehr wichtiges Produkt. Weltproduktion ca. 3,5 Mill. Tonnen (Seifen, Waschmittel, Glasfabrikation, organische Synthese usw.).

Saures Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, doppeltkohlensaures Natron $NaHCO_3$. Wird verwendet zu Backpulvern und in der Medizin (gegen Magensäure, zu Brausepulvern).

§ 117. Natriumcyanid, NaCN wird wie KCN zur Goldgewinnung im großen dargestellt. Auf ein Gemisch von Holzkohle und Na bei 600° läßt man trockenes NH_3 einwirken, es entsteht zuerst Natriumamid $NaNH_2$, das mit Kohle bei 800° NaCN liefert. Auch direkt durch Überleiten von N_2 über Koks und Soda bei 920° (*Bucher*-Verfahren).

Natriumnitrat, Chilesalpeter $NaNO_3$ findet sich in großen Lagern in Chile. Es dient hauptsächlich zur Darstellung des Kalisalpeters und als Düngemittel.

Natriumnitrit $NaNO_2$, technisch hergestellt meist aus NO durch NaOH. Wird in großen Mengen zum Diazotieren in der Farbstofftechnik verbraucht (s. Org. Ch.).

Natriumphosphate. Es gibt drei:

primäres	NaH_2PO_4
sekundäres	Na_2HPO_4
tertiäres	Na_3PO_4

Das sekundäre ist das beständigste. Sie entstehen alle drei aus Phosphorsäure und Natronlauge.

Natriumborat, borsaures Natrium (s. a. Bor § 110). Es gibt mehrere, unter denen das wichtigste der **Borax** ist: $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Findet sich in Tibet in einigen Seen. Wird jetzt aus Borsäure und Natriumcarbonat hergestellt, sowie aus dem Pandermit, einem kleinasiatischen Mineral $Ca_2B_6O_{11}$.

Weiße Kristalle, leicht löslich in Wasser. Leichtes Desinfektionsmittel. Dient als Zusatz zum Waschwasser. Bläht sich beim Erhitzen stark auf und schmilzt zu einer glas-

artigen Masse. Diese löst beim Schmelzen viele Metalloxyde mit charakteristischen Farben (Boraxperle).

Natriumsilicat, kieselsaures Natron. Glasähnliche Masse, löslich in Wasser (Natronwasserglas), s. b. Kaliumsilicat.

Nachweis: Alle Natriumverbindungen färben die Flamme intensiv gelb.

Das einzige in Wasser schwerlösliche Na-Salz, das mithin zum Nachweis verwendet werden kann, ist das Dinatriumpyroantimoniat $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$. Bei Zusatz des entsprechenden löslichen Kaliumsalzes zu Natriumsalzlösungen entsteht der unlösliche Niederschlag.

§ 118. Kalium.

K; Atomgewicht 39.

Vorkommen: Sehr verbreitet, namentlich als Silicat (Feldspat, Glimmer). Chlorkalium in Staßfurt und sonstigen Lagern. K ist ferner ein lebenswichtiger Bestandteil aller Zellen, vor allem der Blutkörper und der Pflanzen. (Rüben, Tabak brauchen am meisten.) Infolgedessen sind die Kalisalze außerordentlich wichtige Düngemittel.

Deutschland verfügt in seinen mitteldeutschen Kalisalzen über die reichsten und vor dem Verluste der ebenfalls bedeutenden Vorkommen im Elsaß fast die einzigen großen Lager der Welt (Produktion 1925 1 225 512 T, im Elsaß 270000 T. Die Handelsmarken sind „Karnallit“ mit 9 % K_2O und mehr als 6 % $MgCl_2$ und sog. „Kainit“ mit 12 — 15 % K_2O. Er besteht aus unreinem Sylvin (KCl) und Hartsalz (KCl, NaCl, $MgSO_4$).

Historisches: Zuerst von *Davy* 1807 dargestellt.

Darstellung: Wie Na durch Elektrolyse von geschmolzenem KOH.

Eigenschaften: Silberweißes Metall von wachsweicher Konsistenz. F. 62,5°, Kp. 757°.

Chemisches Verhalten: Wird an der Luft durch Oxydation matt. Zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff und so lebhafter Wärmeentwicklung, daß der Wasserstoff sich entzündet. Muß deshalb wie Natrium

unter Petroleum aufbewahrt werden. Verbindet sich sehr energisch mit Chlor. Alle Kaliumverbindungen sind schwach radioaktiv (β-Strahler).

Kaliumoxyd K_2O, aus $KNO_3 + K$. Durch Oxydation von Kalium an trockener Luft entsteht Kaliumtetroxyd K_2O_4, das sich vom Ozon ableitet. Gelbe Nadeln, starkes Oxydationsmittel.

Kaliumhydroxyd KOH, **Ätzkali** (*Kali causticum*), entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Kalium oder Kaliumoxyd.

Darstellung: Aus Kaliumcarbonat mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk): $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3$, oder durch Elektrolyse von KCl (vgl. bei NaOH, § 114). Das elektrolytische Verfahren ist aber bei Kalium noch viel wichtiger als bei Na, da zur Gewinnung von Pottasche das *Solvay*-Verfahren wegen der zu leichten Löslichkeit des $KHCO_3$ nicht in Betracht kommt. Es gibt mehrere technisch verschiedene Durchführungen.

Weiße, kristallinische, zerfließliche Masse, die im Handel meist in Stangen gegossen vorkommt. Sehr starke Base. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Seine Lösung, die Kalilauge, wirkt heftig ätzend. Zerstört viele organische Stoffe, z. B. Papier.

Kaliumchlorid KCl, Glasglänzende Würfel. Kommt in den zahlreichen deutschen Kalilagern als Sylvin oder mit Chlormagnesium als Karnallit vor. Wichtige Düngerstoffe, auch sonst im Großbetrieb vielfach verwendet.

Kaliumbromid KBr. Wichtiges Arzneimittel (als Beruhigungsmittel und bei Epilepsie).

Kaliumjodid KJ. Weiße Würfel. Seine Lösung löst Jod (*Lugol*sche Lösung). Findet Verwendung in der Photographie und Medizin (z. B. gegen Syphilis).

Cyankalium KCN (blausaures Kalium), aus Kalilauge und Blausäure HCN, oder gemischt mit NaCN durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit Na dargestellt. Riecht nach Blausäure, ist ungemein giftig. Findet in der Photographie, sowie in der Galvanoplastik Anwendung, da es mit Schwermetallcyaniden leicht lösliche

Doppelsalze bildet. Vor allem aber zur Gewinnung von Gold aus den goldführenden Erzen, da es mit Au leicht lösliche Komplexsalze bildet.

§ 119. Kaliumchlorat, Chlorsaures Kalium (*Kal. chloricum*) $KClO_3$. Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in heiße konzentrierte Kalilauge. Im großen direkt bei der Elektrolyse, indem man das Entweichen des Cl_2 verhindert. Gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab, indem es in Chlorkalium und überchlorsaures Kalium $KClO_4$ zerfällt. Dieses gibt bei stärkerem Erhitzen allen Sauerstoff ab (s. § 74). Gibt mit Salzsäure Chlor (Oxydation der Salzsäure). $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$.

Es wird in der Medizin (als Antisepticum), zu Sprengstoffen, z. B. Cheddit, zu Zündhölzern und in der Feuerwerkerei verwendet.

Kaliumperchlorat $KClO_4$, oft im Chilesalpeter enthalten. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. Dient zur quantitativen Bestimmung des Kaliums in Kalidüngesalzen usw., ferner zu wichtigen Sprengstoffen und zur Darstellung von reinem Sauerstoff.

Unterchlorigsaures Kali $KClO$. Aus Chlor und kalter Kalilauge; ist in dem so dargestellten Eau de Javelle enthalten, das als Fleckenwasser dient.

Kaliumsulfat K_2SO_4 aus Chlorkalium mit Schwefelsäure. In den Kalilägern mit $MgSO_4$ und $MgCl_2$ als Kainit.

Kaliumnitrat, Salpeter KNO_3 (*Kal. nitricum*). Wittert an einigen Stellen aus der Erde. Wurde früher gewonnen aus tierischen Abfällen, die, mit Holzasche und Kalk gemengt, sich selbst überlassen bleiben, wobei mit Hilfe gewisser Bakterien der Stickstoff oxydiert wird (Salpeterplantagen). Jetzt aus Chilesalpeter (Natriumnitrat) und Chlorkalium: $NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$.

Es werden kochende gesättigte Lösungen beider Salze zueinander gegossen. Dann scheidet sich sofort in der Hitze das am schwersten lösliche NaCl aus. In der Kälte ist das KNO_3 am wenigsten löslich, scheidet sich also beim Erkalten ab.

Große Prismen. Gibt leicht Sauerstoff ab. Kohle mit Salpeter erhitzt, verbrennt mit heller Flamme. Verwendung

hauptsächlich als Düngemittel und zu **Schießpulver.** Das Schießpulver ist ein Gemisch von 75 % Salpeter, 12 % Schwefel und 13 % feinverteilter Pflanzenkohle.

Dieses Gemisch entspricht nahezu der Formel $2KNO_3 + S + 3C$ und der Reaktion, die beim Entzünden eintritt: $2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2$.

Die Explosion beruht also auf einer plötzlichen Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff. 1 kg leistet dabei etwa 250000 mkg = 580 Kal.

§ 120. **Kaliumcarbonat,** K_2CO_3, gewöhnlich **Pottasche** genannt, ist ein Bestandteil der Pflanzenasche, namentlich der der Runkelrüben. Wird daraus durch umständliche Reinigungsprozesse gewonnen. Heute fast ausschließlich aus Chlorkalium dargestelllt, zum Teil nach dem *Leblanc*schen Verfahren (s. Soda § 116); oder nach *Engel* mit Magnesiumcarbonat und Kohlendioxyd:

$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 + H_2O = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2,$$

das unlösliche Magnesiumkaliumhydrocarbonat wird dann im Vakuum oberhalb 115° zersetzt unter Bildung von wasserlösl. K_2CO_3:

$$2MgKH(CO_3)_2 = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das unlösl. Magnesiumcarbonat und das entstandene Kohlendioxyd dienen dann zur Verarbeitung neuer Mengen Chlorkaliums. Auch aus elektrolytisch dargestellter Kalilauge durch Einleiten von CO_2. Chemisch rein durch Glühen von Weinstein an der Luft. Weißes, körniges Pulver. Verwendung in der Glasfabrikation.

Kaliumsilicat, Kaliwasserglas, durch Auflösung von Kieselsäure in Kalilauge. Glasartige, in Wasser lösliche Masse. Verwendet in der Medizin zu fixierenden Verbänden, zum Imprägnieren feuergefährlicher Stoffe, zum Fixieren von Farben, zur Appretur von Seide.

Kaliumsulfhydrat KSH aus Kalilauge und Schwefelwasserstoff. Farblose, basisch reagierende, zerfließliche Kristalle.

Kaliumsulfid K_2S durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle: $K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$. Kocht man Kalium-

sulfid mit Schwefel, so entsteht ein Gemenge von Polysulfiden, die sich mit Säuren unter Abscheidung von sehr fein verteiltem Schwefel (Schwefelmilch, Lac sulfuris, *Sulfur praecipitatum*) zersetzen, der in der Medizin zu Salben verwendet wird. Ähnlich ist die, auch auf ähnliche Weise verwendete, Schwefelleber *(Hepar sulfuris)*, durch Schmelzen von K_2CO_3 mit Schwefel.

Nachweis von Kalium: Na-Perchlorat fällt aus Kaliumverbindungen das schwerlösliche $KClO_4$; Platinchlorid fällt Kaliumplatinchlorid. Mit Natriumkobaltinitrit entsteht ein gelber Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit. Kaliumsalze färben die Flamme violett.

Rubidium Rb und **Caesium** Cs sind zwei stets als Begleiter des K, aber in sehr geringen Mengen vorkommende Elemente, die in jeder Beziehung dem Kalium gleichen. Sie wurden mit Hilfe der Spektralanalyse von *Bunsen* und *Kirchhoff* (1860) entdeckt. Ihre Salze kommen in vielen Quellen und Gesteinen, doch stets in sehr geringer Menge vor. Rübenasche enthält ca. 0,2 % Rb.

Ammoniumverbindungen.

§ 121. An die Alkalimetalle schließt man gewöhnlich die Besprechung der Salze, die sich von dem Komplexion $[NH_4]^{\cdot}$, dem Ammonium, ableiten, das sich wie ein Alkaliion verhält. Es ist bei sehr tiefer Temperatur als „Radikal" beständig und bildet mit Quecksilber das Ammoniumamalgam, das dem Natriumamalgam sehr ähnlich ist.

Ammoniumhydroxyd entsteht beim Auflösen von NH_3 in Wasser. Es ist an sich eine ebenso starke Base, wie KOH, aber es ist nur wenig vorhanden gegenüber der starken hydrolytischen Dissoziation in $NH_3 + H_2O$; in hundertstel Normallösung von Ammoniak sind etwa 4 % NH_4 vorhanden, in stärkeren Lösungen noch viel weniger.

Chlorammonium, NH_4Cl, **Salmiak** (*sal armeniacum*). Aus den Ammoniak enthaltenden Gaswässern durch Sättigung mit HCl. Weiße Oktaeder. Zersetzt sich beim Erhitzen in NH_3 und HCl, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ aus den Gaswässern mit Schwefelsäure, oder nach dem Verfahren von *Haber-Bosch* (§ 88). Dient als Düngemittel.

Die Herstellung von Ammonsulfat hat während des Krieges einen ungeheuren Aufschwung genommen, da es als Ersatz für den Chilesalpeter eintreten mußte. Unsere Produktion ist so gesteigert worden, daß wir Ammonsulfat ausführen können (Deutsche Erzeugung 1926 nach *Haber-Bosch* 289, aus Kokereigasen usw. 306 Tausend T auf N berechnet.)

Als Ergänzung des *Haber*schen Verfahrens kommen noch andere in Betracht, die die freie Schwefelsäure entbehren können, indem sie Ammoniak direkt mit anderen Sulfaten umsetzen. So hat man mit Erfolg versucht, Gips (Calciumsulfat) in Ammonsulfat umzusetzen und zwar nach mehreren Verfahren. Eins davon beruht darauf, daß man Gips in wässerigem Ammoniak verteilt und dann unter Druck Kohlendioxyd einpreßt. Dann findet eine Umsetzung in Calciumcarbonat und Ammonsulfat statt. Ein anderes Verfahren sättigt NH_3 mit Schwefeldioxyd und setzt dieses mit $CaSO_4$ um, das SO_2 wird dann wieder freigesetzt und geht wieder in den Betrieb über.

Ammoniumnitrat $(NH_4)NO_3$ zerfällt beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser. Ammonnitrat in feinstem Gemisch mit Kohle dient als Schießpulver und zu Sprengstoffen.

Ammoniumnitrit $(NH_4)NO_2$ kommt in geringen Mengen in der Atmosphäre vor. Spaltet sich beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser.

Ammoniumcarbonat $(NH_4)HCO_3$ ist der Hauptbestandteil des sog. Hirschhornsalzes, das durch trockene Destillation von Knochen usw. dargestellt wurde. Jetzt stellt man es durch Erhitzen von Salmiak mit Calciumcarbonat her. Weiße Masse, als Backpulver verwendet, da es beim Erhitzen in NH_3 und CO_2 zerfällt und so durch Gasbildung den Teig auflockert.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, und **Ammoniumsulfhydrat** $(NH_4)HS$ entstehen aus Ammoniak und H_2S; sie werden in der analytischen Chemie verwendet.

Nachweis: Ammoniumverbindungen geben beim Kochen mit Kalilauge den charakteristischen Geruch des Ammoniaks.

Alkalische Erdmetalle,

Calcium, Strontium, Baryum (Radium).
Zweiwertig.

Die Metalle zersetzen Wasser. Die Oxyde gehen durch Wasser in die Hydroxyde über. Doch geben diese beim Erhitzen ihr Wasser wieder ab. Von den Salzen sind die Carbonate, Phosphate und Silicate unlöslich. Die Sulfate sehr schwer oder auch unlöslich.

§ 122. Calcium.

Ca; Atomgewicht 40.

Vorkommen: Sehr weit verbreitet, namentlich als Carbonat (Kalkstein, Kreide, Marmor), Sulfat (Gips), Fluorid (Flußspat). Lebenswichtiger Bestandteil aller lebenden Zellen, sowie als Phosphat der Knochen.

Darstellung: Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium (*Davy* 1808).

Weißes, glänzendes Metall, F. 760°. An trockener Luft ziemlich beständig; an feuchter Luft oder durch Wasser oxydiert es sich schnell.

Calciumhydrid CaH_2 aus geschmolzenem $Ca + H_2$. Gibt mit Wasser wieder H_2 ab. Wird zur Darstellung von H_2 als Hydrolith benutzt.

Calciumoxyd CaO, **Brantkalk**[1]) (gebrannter Kalk), wird aus dem Carbonat (Kalkstein, Marmor usw.) durch Glühen in Öfen gewonnen. Die Reaktion $CaO + CO_2 \leftrightarrows CaCO_3$ ist umkehrbar; erst bei 900° erreicht der Druck des CO_2 den Atmosphärendruck. Man arbeitet also in den Kalköfen etwa bei 800° und beschleunigt die Reaktion durch Abventilieren des CO_2. Grauweiße Masse von sehr hohem F., Kp. = 2900°.

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, **Löschkalk**[1]) (gelöschter Kalk), entsteht aus dem gebrannten Kalk unter starker

[1]) Nach der offiziellen Nomenklatur des Vereins deutscher Kalkwerke; das mißverständliche Wort Ätzkalk soll ganz vermieden werden.

Wärmeentwicklung, wenn man ihn mit Wasser anrührt (löscht). Er mischt sich mit wenig Wasser zu einem Brei (Kalkmilch) und löst sich in viel Wasser (1:780) zu Kalkwasser. Ist eine starke Base, zieht an der Luft Kohlensäure an. In der Rotglut gibt er sein Wasser wieder ab.

Enthielt der Kalkstein viel andere Beimengungen, namentlich Ton, so ist der daraus gebrannte Kalk weniger wertvoll, er löscht sich nur teilweise und heißt magerer Kalk; der bessere, reinere: fetter Kalk.

Kalk findet in der Technik ausgedehnte Verwendung. Chemisch z. B. zur Herstellung von Soda und Ammoniak, sowie von Stahl. Ferner als Desinfektionsmittel, zur Düngung, zu Futterzwecken. Vor allem aber im Baugewerbe.

Mörtel ist ein breiiges Gemenge von Kalk, Wasser und feinem Sand. Es wird zum Verbinden von Ziegelsteinen verwendet. Sein Hartwerden beruht darauf, daß das in ihm enthaltene Calciumhydroxyd zunächst aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und zu festem Calciumcarbonat wird. Dabei gibt es Wasser ab:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

(Feuchtigkeit von Neubauten; Beschleunigung des Trockenprozesses durch künstliche Zuführung von CO_2 mittelst brennender Kokskörbe). Im Laufe der Jahre verdrängt nun die Kieselsäure des Sandes die Kohlensäure, und es entsteht sehr fester kieselsaurer Kalk.

(Portland-)Zement wird aus einem Gemenge von Kreide oder Kalkstein mit Sand und Ton (Aluminiumsilicat) durch Brennen bei ca. 1400° in Ring-, Schacht- oder Drehöfen bis zur Sinterung in Form von „Klinkern" gewonnen, die mehlfein zerkleinert werden. Diese Masse erhärtet sehr rasch beim Anrühren mit Wasser und wird von diesem nicht angegriffen, wird deshalb bei Wasserbauten verwendet. Sie enthält ca. 60 % CaO, 18 % SiO_2, 6 % Al_2O_3. Manche Kalksteine (z. B. Puzzuolan, Traß) enthalten so viel Ton, daß sie ohne weiteres beim Brennen Zement ergeben (sogenannte natürliche Zemente).

Calciumchlorid $CaCl_2$ aus Calciumhydroxyd und Salzsäure. Kristallisiert mit 6 Mol. Kristallwasser, die es beim Erhitzen abgibt. Das entwässerte Chlorcalcium ist sehr hygroskopisch, d. h. es zieht lebhaft Wasser an, wird deshalb als Entwässerungsmittel vielfach benutzt (Exsikkatoren).

Calciumfluorid CaF_2 bildet als Flußspat ein häufiges Mineral. Es ist ferner ein Bestandteil der Knochen und des Zahnschmelzes. Fast unlöslich in Wasser. Wird als Flußmittel beim Schmelzen von Erzen verwendet.

Calciumhypochlorit, Unterchlorigsaures Calcium $Ca(OCl)_2$, ist der wirkende Bestandteil des sog. **Chlorkalks**, der wahrscheinlich in festem Zustande die Formel $Ca\langle{}^{Cl}_{OCl}$ hat, mit Wasser in $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ zerfällt. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk. Weißes, lockeres Pulver, von schwachem Chlorgeruch. Wichtiges Bleichmittel und billiges Desinfektionsmittel, besonders für Aborte usw., aber auch für Wunden (*Dakin*sche Lösung). Gibt mit Salzsäure Chlor.

§ 123. **Calciumsulfat** $CaSO_4$. Kommt kristallisiert mit 2 Mol. H_2O als Gips, Alabaster, Marienglas vor. Wasserfrei als Anhydrit. Entsteht durch Fällen der Calciumsalze mit Schwefelsäure als fein kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver (1 Teil auf 400 Teile Wasser). Gibt bei über 130^0 $1^1/_2$ Moleküle Wasser ab (gebrannter Gips) und läßt sich nun mit Wasser zu einem Brei anrühren, der ohne Formänderung (plastisch) erstarrt und zu bildnerischen Zwecken usw. benutzt wird. Gewinnung von Ammonsulfat § 121.

Wird der Gips über 200^0 erhitzt, so verliert er auch das letzte halbe Molekül Wasser und läßt sich nicht mehr anrühren (ist totgebrannt). Wie totgebrannter Gips verhält sich der in der Natur vorkommende Anhydrit. Über 800^0 erhitzter Gips, der CaO enthält und wieder Wasser aufnimmt, dient als sog. Estrichgips zu Fußböden.

Calciumsulfit. Das saure Salz $Ca(HSO_3)_2$, in Wasser löslich, ist sehr wichtig zur Aufschließung des Holzes, Befreiung der Reinzellulose von den inkrustierenden Ligninstoffen (Zellstoff-, Papierfabrikation).

Calciumsulfid CaS entsteht als Nebenprodukt bei dem *Leblanc*schen Sodaprozeß. CaS, sowie die Sulfide von Sr und Ba haben bei Anwesenheit geringer Mengen von Schwermetallsulfiden die Eigenschaft, nach vorangegangener Belichtung im Dunkeln zu leuchten (Leuchtsteine, Phosphore).

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ kommt bisweilen als Mauersalpeter an alten Mauern usw. vor.

Es wird in großen Mengen zur Bindung der in Norwegen hergestellten verdünnten Salpetersäure (§ 90) hergestellt und kommt als Norgesalpeter in den Handel (Düngemittel).

Calciumphosphate. Das tertiäre $Ca_3(PO_4)_2$ kommt als Phosphorit, und mit Fluorcalcium als Apatit vor. Ferner in der Pflanzenasche, in den Knochen, deren Asche ca. 82 % davon enthält.

Ist in Wasser unlöslich. Wird deshalb mit Schwefelsäure aufgeschlossen zu dem wasserlöslichen primären Phosphat $Ca(H_2PO_4)_2$; es wird in dem Gemenge mit Calciumsulfat, wie es entsteht, als Superphosphat zum Düngen verwendet.

Wegen des gewaltigen Verbrauches an Schwefelsäure, die dem Boden nur zum Teil zugute kommt, hat man vielfach andere Methoden der Aufschließung versucht. Eine neuerdings eingeführte scheint wichtig zu sein: die Verschmelzung mit alkalihaltigen Silikaten, wobei basische Phosphate entstehen (Rhenaniaphosphat).

Ebenfalls phosphorsauren Kalk enthält die bei der Verarbeitung des Eisens nach dem *Thomas*-Verfahren als Nebenprodukt entstehende basische Thomasschlacke, die fein gemahlen ein wichtiges Düngemittel ist.

Phosphate finden sich in Deutschland nur spärlich; die Hauptfundstätten sind Nordafrika, Florida und einige Inseln des Stillen Ozeans, wo sie die durch Wasser ausgelaugten Überreste von Guano darstellen.

§ 124. **Calciumcarbonat** $CaCO_3$ findet sich in der Natur kristallisiert hexagonal als Kalkspat, Doppelspat und rhombisch als Arragonit; kristallinisch als **Marmor,** Kalkstein, und in Verbindung mit Magnesiumcarbonat als Dolomit. Die **Kreide** besteht aus den Schalen kleiner Seetiere, der Foraminiferen.

Weißes Pulver, fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser als Calciumbicarbonat, $Ca(HCO_3)_2$. Findet sich deshalb in allen Quellen und bedingt die sogenannte **temporäre Härte** des Wassers. Beim Kochen oder langsamen Verdunsten dieser Wässer verschwindet nämlich die Härte, indem Kohlensäure entweicht und neutrales Calciumcarbonat ausfällt.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Auf diese Weise sind die gewaltigen Ablagerungen von Kalksteinen entstanden, ebenso bilden sich auf diese Weise die Stalaktiten und der **Kesselstein.**

Man entfernt aus dem Kesselwasser das saure Calciumcarbonat durch Zusatz von $Ca(OH)_2$:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Die **bleibende Härte** des Wassers wird bedingt durch aufgelösten Gips, $CaSO_4$. Wird Wasser eingedampft, dann bildet auch Gips Kesselstein. Man entfernt den Gips durch Zusatz von Soda, Na_2CO_3:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3.$$

$CaCO_3$ fällt aus, während leicht lösliches Na_2SO_4 in Lösung geht.

$CaCO_3$ wird als Kreide (Schreibkreide, Malerfarbe), als Marmor (Kunstgewerbe, Bauwerke) und als Kalkspat (zu den sogenannten *Nicol*schen Prismen der Polarisationsapparate) verwendet.

Calciumcarbid CaC_2 aus gebranntem Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$.

Gibt mit Wasser Acetylen: $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$, mit Stickstoff Kalkstickstoff (s. Org. Chemie).

§ 125. **Calciumsilicat,** Hauptbestandteil des **Glases.** Zur Darstellung des Glases wird ein Gemisch von Kalk, Quarzsand und Soda (billiger Natriumsulfat) oder Pottasche in Öfen zusammengeschmolzen. An Stelle des Kalks wird auch Bleioxyd verwendet (Bleiglas). Je nachdem man Soda oder Pottasche verwendet, entsteht Natronglas oder Kaliglas.

Natronglas ist leicht schmelzbar. Wird zu Fensterscheiben, Flaschen, Gläsern, Schalen usw. benutzt.

Kaliglas, böhmisches Glas, Crownglas ist schwerer schmelzbar, härter und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse (Spiegelglas, Kristallglas).

Jenaer Glas enthält neben Borsäure und SiO_2 die Oxyde von Ba, Al und Zn. Es ist von großer Unempfindlichkeit gegen schroffe Temparaturschwankungen.

Flintglas ist Kaliumbleisilicat. Stark lichtbrechend. Wird zu optischen Instrumenten verwendet. Der Straß, der zu Edelsteinimitationen dient, ist borhaltiges Bleiglas. Email ein durch Zinnoxyd oder Zirkonoxyd getrübtes Glas; Milchglas enthält Calciumphosphat. Das Glas wird durch verschiedene Metalloxyde verschieden gefärbt. Gewöhnliches Glas ist meist durch Eisenoxydul grünlich gefärbt (Flaschenglas). Oxydierende Zusätze wirken entfärbend. Kupferoxyd färbt grün, Kupferoxydul rubinrot, Kobaltoxyd blau usw.

Die Glasfabrikation ist eine uralte, schon den Ägyptern ums Jahr 2000 v. Ch. bekannte Technik. Später war Byzanz und dann Venedig Hauptsitz der Glasfabrikation. Die Glasmalerei ist eine deutsche Erfindung. Während man früher hauptsächlich das Glasblasen übte, ist in neuerer Zeit die Technik des Glasgießens, z. B. von Badewannen, und die Anwendung von Glasblasemaschinen für Flaschen zu großer Wichtigkeit gediehen.

Strontium. Sr; Atomgewicht 87.

§ 126. Ziemlich selten als Carbonat $SrCO_3$ (Strontianit) und Sulfat (Coelestin).

Darstellung: wie Calcium. Weißgelbliches Metall.

Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Strontiumsulfat $SrSO_4$, schwerer löslich als Gips, leichter als Baryumsulfat.

Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$. Wird in der Feuerwerkerei verwendet. Ein Gemisch von Strontiumnitrat mit chlorsaurem Kali und Kohle ist das bengalische Rotlicht.

Anwendung: Strontianit zur Melasseentzuckerung, da die Sr-Verbindung des Rohrzuckers in Wasser unlöslich ist.

Baryum.

Ba; Atomgewicht 137.

Kommt als Sulfat (Schwerspat) vor. Seine Verbindungen haben alle ein hohes spez. Gewicht. Daher der Name des Elementes (*βαρύς* schwer).

Das Metall und seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich. Alle löslichen Verbindungen sind starke Gifte.

Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, Ätzbaryt, starke Base; leicht löslich in Wasser (Barytwasser).

Gibt im Gegensatz zum $Ca(OH)_2$ sein Wasser beim Erhitzen nicht ab. Technisch hergestellt aus dem Sulfat durch Reduktion zu BaS und Zersetzung durch Wasserdampf.

Baryumperoxyd BaO_2 durch Erhitzen von Bariumoxyd BaO an trockener Luft auf 500 °. Gibt bei 800 ° den Sauerstoff wieder ab. Technische Darstellung von Sauerstoff (§ 74).

Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ dient zur Darstellung des bengalischen Grünlichts (s. o. Strontiumnitrat).

Baryumsulfat $BaSO_4$, **Schwerspat.** Weiße kristallinische Masse, unlöslich in Wasser und Säuren. Wichtige Anstrichfarbe (Permanentweiß, Blanc fixe, mit Schwefelzink Lithopone); dient auch zur Appretierung des Papiers.

Aus ihm werden die löslichen Ba-Salze hergestellt: mit Kohle und $CaCl_2$ gibt es $BaCl_2$: $BaSO_4 + 4C + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS + 2CO_2$. Aus $BaSO_4$ + Kohle allein bekommt man BaS, das mit NaOH oder Wasserdampf entschwefelt werden kann und $Ba(OH)_2$ bildet.

Nachweis der Erdalkalimetalle: Die Salze geben Niederschläge mit Lösungen von Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten. Die Flamme des Bunsenbrenners färbt Calciumverbindungen gelbrot, Strontiumverbindungen rot, Baryumverbindungen gelbgrün.

§ 127. Radium. Ra; Atomgewicht 226,0.

Vorkommen: Als Abkömmling des Urans (§ 158) in Uranerzen, z. B. Carnotit, Uranpecherz (Joachimstal, U. S. A., Katangabezirk), geringe Mengen in Mineralquellen, Thermen.

Geschichtliches: Die Untersuchung der von *H. Becquerel* entdeckten Strahlung des Urans führte Frau *S. Curie* zur Analyse und Zerlegung des Uranpecherzes in seine Bestandteile. Der stark aktive Baryumniederschlag enthielt den Radium benannten Stoff.

Darstellung: Elektrolyse von $RaCl_2$ an einer Quecksilberkathode, wobei Ra-Amalgam entsteht.

Eigenschaften: Weißes Metall, das sich mit N verbindet und dadurch an der Luft rasch dunkel wird, zersetzt Wasser in H_2O_2 und H_2. Das Spektrum zeigt im allgemeinen Ähnlichkeit mit dem der Erdalkalimetalle.

Auch die radioaktiven Stoffe Thorium X und Aktinium X gehören zu den Erdalkalien.

Alles weitere s. b. „radioaktive Stoffe“ (§ 158).

§ 128. Metalle der Magnesiumgruppe.

Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
Zweiwertig.

Die Metalle zersetzen in der Kälte Wasser nicht. Ihre Oxyde und Hydrate sind unlöslich. Die Hydrate geben ihr Wasser schon bei schwachem Erhitzen ab. Die Sulfate sind löslich.

Beryllium. Be; Atomgewicht 9.

Kommt in der Natur selten vor. Der Beryll ist ein Beryllium-Aluminiumsilicat. Der Smaragd ist ein Beryll, der durch Chromoxyd grün gefärbt ist.

Es ist in seinen Verbindungen dem Magnesium sehr ähnlich, nähert sich aber auch etwas dem Aluminium.

Magnesium.

Mg; Atomgewicht 24.

Vorkommen: Als Carbonat (Magnesit), und mit Calciumcarbonat (Dolomit), als Chlorid und Sulfat in den Kalilagern, als Silikat. In fast allen Quellen als Sulfat und Chlorid.

Ein Komplexsalz mit einigen Porphyrinen (Pyrrolderivaten) ist das Chlorophyll (*Willstätter*). Das Mg hat also große biologische Bedeutung für die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen.

Darstellung: Durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium oder Carnallit.

Eigenschaften: Glänzendes, silberweißes Metall, sehr dehnbar. F. 633°. Löst sich leicht in verdünnten Säuren. Verbrennt mit sehr intensivem Licht und sehr hoher Wärmeentwicklung, pro Mol 144 Kal.

Anwendung: In immer steigendem Maße zu leichten Legierungen, Magnalium (§ 138) und Elektron-Metall aus 80—99,5 % Mg und 20—0,5 % eines oder mehrerer fremder Metalle, z. B. Al, Ca, Cu, Cd, Zn. — Wegen seines Reichtums an chemisch wirksamen Strahlen in der Photographie als Blitzlicht. In der Feuerwerkerei und zu Fackeln. Als Reduktionsmittel bei der Darstellung von B, Si, Cr usw. aus ihren Oxyden.

Magnesiumoxyd MgO wird durch Glühen des Carbonates oder Chlorides erhalten. (*Magnesia usta.*) Weißes, lockeres Pulver, in der Medizin gegen Sodbrennen verwendet. In der Technik in Mischung mit etwas Kalk und Ton zur Herstellung feuerfester Ziegel, Platten und Gefäße.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ findet sich mit Chlorkalium als Carnallit und mit Sulfat als Kainit in Kalilagern (§ 118). Wird mit überhitztem Dampf auf HCl verarbeitet, sowie in großen Mengen zur Feuchterhaltung der Fasern in der Baumwollspinnerei verbraucht, ferner mit MgO gemischt als Sorelzement für Fußböden usw. Für sehr erhebliche Mengen aber, wie sie aus den Kalisalzfabriken abfallen, besteht bisher keine Verwendung.

Magnesiumsulfat $MgSO_4$: Bittersalz mit $7H_2O$ findet sich in manchen Quellen (Bitterwässern). Kieserit mit $1H_2O$ in Kalilagern. Abführmittel. Zum Appretieren von Geweben. Gibt beim Erhitzen mit Kohle SO_2 ab.

Magnesiumphosphat kommt als Doppelsalz mit Ammoniumphosphat $(NH_4)MgPO_4$ im Harn und im Guano vor. Dieses Salz bildet im Organismns Blasen- und Nierensteine, da es schwer löslich ist.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$ Magnesit, Dolomit (mit Calciumcarbonat). Wichtiges Mineral, zur Auskleidung der Bessemerbirnen verwendet.

Magnesiumsilicate sind u. a. Serpentin, Talk, Speckstein und Meerschaum. Ersterer wird als Material für architektonische Arbeiten benutzt, da er einen schönen grünlichen Ton hat. Der Talk dient als Streupulver. Der Meerschaum zu Schnitzereien, Speckstein zu Schnittbrennern.

Magnesiumcalciumsilicate sind u. a. Hornblende, ein Bestandteil des Granits, der außerdem noch Feldspat und Glimmer enthält, und der Asbest. Dieser kommt in fädigen Bündeln vor und wird als feuerfestes Material zu Heizplatten, Anzügen usw. verarbeitet; Wärmeisoliermittel.

Nachweis: Ammoniakhaltige Magnesiumsalzlösungen geben mit Natriumphosphat einen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat.

§ 129. Zink.

Zn; Atomgewicht 65.

Die wichtigsten Zinkerze sind der Galmei (Zinkcarbonat) und die Zinkblende (Zinksulfid). Reiche Lager im Rheinland, Schlesien (heute z. T. polnisch), U. S. A.

Zinklegierungen (Messing) waren schon im Altertum bekannt, das reine Metall aber nicht. Im Mittelalter wurde es in Asien bekannt und in Europa eingeführt.

Die Erze werden an der Luft geröstet und gehen dabei in Zinkoxyd über. Dies wird mit Kohle geglüht. Das reduzierte Zink destilliert über und wird in Vorlagen aufgefangen; heute wird die Elektrolyse immer mehr bevorzugt, und zwar direkt aus den gerösteten Erzen.

Das Zink ist ein Metall von bläulich-weißer Farbe. Bei 150° sehr dehnbar und zähe, bei gewöhnlicher Temperatur spröde. F. 419°, Kp. 920°. Verbrennt mit sehr intensiver blau-weißer Flamme. Löst sich leicht in Säuren unter Bildung von Wasserstoff. Wird als Zinkblech, ferner zum Verzinken von Eisenblech vielfach verwendet,

da es an der Luft beständig ist, sowie in verschiedenen Legierungen, z. B. mit Kupfer (§ 132).

Zinkoxyd ZnO. Durch Verbrennen von Zn an der Luft oder aus dem Carbonat durch Glühen. Feines weißes Pulver; wird als Zusatz zu Salben usw. und als Malerfarbe (Zinkweiß), mit CoO gemischt als Rinmanns Grün verwendet.

Zinkchlorid $ZnCl_2$. Durch Auflösen von Zink in Salzsäure. Weiße zerfließliche Masse. Wird in der Medizin als kräftiges Ätzmittel und zum Konservieren von Holz verwendet.

Zinksulfat $ZnSO_4$, mit $7H_2O$ **Zinkvitriol**, *(Zincum sulfuricum)*. Aus Zink und Schwefelsäure. Rhombische Kristalle, leicht löslich in Wasser. Wird in der Medizin als adstringierendes, entzündungswidriges Mittel verwendet.

Zinksulfid ZnS, weiße Malerfarbe, Lithopone s. b. Baryumsulfat (§ 126).

Nachweis: H_2S fällt weißes ZnS, das in Säuren außer Essigsäure sich löst.

Cadmium. Cd; Atomgewicht 112. Findet sich als Begleiter des Zinks in seinen Erzen.

Ist dem Zink sehr ähnlich. Seine Verbindungen entsprechen vollkommen den Zinkverbindungen. Cadmiumsulfid CdS als Cadmiumgelb ein hochgeschätzter Farbstoff.

---

§ 130. Quecksilber (Hydrargyrum).

Hg; Atomgewicht 200,6.

Dem periodischen System nach gehört zu dieser Gruppe noch das Quecksilber. In der Tat zeigen die Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers manche Ähnlichkeit mit denen des Zinks. Außerdem hat das Quecksilber noch Oxydulverbindungen, in denen es scheinbar einwertig auftritt. In Wirklichkeit sind dies vom Hg(2) abgeleitete Komplexverbindungen (s. u.), genau wie beim Cu.

Das Quecksilber findet sich selten gediegen; meist als Sulfid, Zinnober, z. B. in Spanien, Kalifornien, Mexiko, Idria in Krain.

Dargestellt wird es aus Zinnober, indem dieser in Öfen geröstet wird. Dabei verbrennt der Schwefel zu Schwefeldioxyd, und das Quecksilber destilliert über. Zur Reinigung wird es durch Gemsleder gepreßt und dann nochmals destilliert.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es erstarrt bei -39^0 und siedet bei 357^0. Seine Dämpfe sind sehr giftig. Spez. Gewicht 13,596. Seine Gasdichte ist 100 (Wasserstoff = 1).

Folglich (§ 20) ist sein Molekulargewicht (Wasserstoff = 2) = 200, das heißt gleich dem Atomgewicht. Das Molekulargewicht des Quecksilbers im Gaszustande ist also gleich dem Atomgewicht, d. h. das Quecksilbermolekül besteht nur aus einem Atom. Dasselbe gilt auch für die übrigen, im Gaszustande bekannten Metalle.

An der Luft bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur oxydiert es sich zu rotem Oxyd. Es ist unlöslich in kalter Salzsäure und Schwefelsäure, leicht löslich in Salpetersäure. Es nähert sich also schon stark den Edelmetallen wegen seiner geringen Elektroaffinität (§ 112).

Wichtig sind die Legierungen des Hg mit anderen Metallen, die sog. Amalgame, wegen ihrer technischen Verwendung, z. B. zu Spiegelbelägen, zu Zahnfüllungen. Es gibt flüssige und feste Amalgame. Am leichtesten löst Hg die Metalle Au, Ag, Cu, Zn und Cd, schwerer Pb, Ni, Pt, gar nicht Fe.

Das Quecksilber bildet eigentlich nur eine Reihe von Verbindungen, nämlich die Mercuriverbindungen[1]) vom zweiwertigen Hg, z. B. $Hg(NO_3)_2$. Die sog. Mercuroverbindungen leiten sich nicht von einem Hg(1) ab, sondern sind doppeltmolekular als Komplexe zu schreiben, z. B. $Hg_2Cl_2 = [ClHgCl]Hg$. Sie zerfallen leicht in Metall und Mercuriverbindungen. Die Mercuriverbindungen sind sehr schwach dissociiert und bilden komplexe Ionen. Die Quecksilberverbindungen sind giftig, aber zugleich wertvolle Heilmittel.

---

[1]) Mercur ist der alte Name des Quecksilbers.

Sie wirken in kleinen Dosen abführend, in größeren Erbrechen und Speichelfluß erregend. Quecksilber und seine Verbindungen (auch organische) sind in der Heilkunde sehr wichtig als spezifische Heilmittel gegen konstitutionelle Syphilis. Quecksilber selbst in innigem Gemisch mit Fett bildet die bekannte graue Salbe *(Unguentum cinereum)*. Neuerdings wird vielfach metallisches Quecksilber in „kolloidaler" Lösung medizinisch verwertet (Hyrgol usw., s. b. Silber). Verschiedene Amalgame werden zu Zahnfüllungen verwendet. Komplexe Phenolverbindungen sind sehr wertvolle Mittel zur Saatbeize, z. B. Uspulun.

Mercuroverbindungen.

§ 131. **Mercurochlorid, Quecksilberchlorür** (*Hydrargyrum chloratum mite*), Calomel, Hg_2Cl_2, von der Konstitution $[HgCl_2]Hg$, also eines Komplexsalzes, entsteht als weißer amorpher Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von Mercurosalzen mit Chlornatrium: $Hg_2SO_4 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4$ oder (offizinell) aus Sublimat durch Erhitzen mit Hg, wobei es absublimiert. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Färbt sich beim Übergießen mit Ammoniak schwarz, indem sich metallisches Hg neben Mercuriammoniumchlorid bildet. Wichtiges Arzneimittel.

Mercurojodid, Quecksilberjodür Hg_2J_2 *(Protojoduretum Hydrargyri)* aus Quecksilber und Jod, oder aus Mercuronitrat durch Jodkalium.

Mercuriverbindungen.

Mercurichlorid, Quecksilber(2)chlorid $HgCl_2$, **Sublimat,** *(Hydrargyrum bichloratum)* entsteht durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von Quecksilber in Königswasser.

Technische Darstellung: Trockene Destillation von Mercurisulfat mit Kochsalz, daher sein Name Sublimat.

Farblose Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ist ein heftiges Gift und ausgezeichnetes Antiseptikum.

Durch reduzierende Substanzen, z. B. Zinnchlorür, wird es zu Calomel und schließlich zu Quecksilber reduziert.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Ammoniak fällt einen weißen Niederschlag, dem die Formel eines Mercuriammoniumchlorids $[ClHg(NH_2)]$ zukommt. Die Substanz wird zu Salben verwendet und heißt **weißer Präzipitat** *(Hydrargyrum praecipitatum album)*.

Mercurijodid, Quecksilberjodid HgJ_2 aus Quecksilber und Jod. Rote Pyramiden, die sich beim Erwärmen zu gelben Nadeln umwandeln, die sehr leicht unter Wärmeabgabe wieder in die roten Pyramiden übergehen.

Mercurioxyd, Quecksilber(2)oxyd HgO. Zwei Modifikationen, die sich aber nur durch die Farbe unterscheiden, weil das gelbe feiner verteilt ist.

1. Rotes Quecksilberoxyd *(Hydrargyrum oxydatum rubrum)*, durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft bei 300°.

2. Gelbes Quecksilberoxyd *(Hydr. oxyd. flavum)*, durch Fällen der Salze mit Kalilauge. Beide Modifikationen geben bei 400° ihren Sauerstoff ab (§ 74). Das gelbe Oxyd wird in Salbenform verwendet.

Mercurisulfid, Quecksilbersulfid HgS, in der Natur als **Zinnober.** Kristallinische Masse von dunkelroter Farbe. Unlöslich in allen Lösungsmitteln außer Königswasser. Das aus den Salzlösungen gefällte HgS ist schwarz, läßt sich aber sublimieren und geht dabei in Zinnober über, ebenso durch Erwärmen mit K_2S. Wichtige Malerfarbe.

Knallquecksilber (Salz der Knallsäure s. Org. Ch.) verwendet zur Füllung von Zündhütchen.

Nachweis: Beim Erhitzen von Quecksilberverbindungen mit trockenem Natriumcarbonat entweicht metallisches Quecksilber, das sich im Reagensglas in Tropfen absetzt. In Oxydulverbindungen gibt HCl, in den Oxydverbindungen Zinnchlorür einen weißen Niederschlag, der durch NH_3 schwarz wird.

§ 132. Kupfer, Silber, Gold.

Diese drei Elemente gehören zwar der ersten Gruppe des periodischen Systems an, zeigen aber doch in ihren

Eigenschaften so große Verwandtschaft mit den Schwermetallen, daß es nicht zweckmäßig wäre, sie im Anschluß an die Alkalimetalle zu behandeln. Diesen sind sie insofern ähnlich, als sie auch einwertig auftreten, außerdem durch ihre relativ niedrigen Schmelzpunkte und Siedepunkte, jedoch sind wegen des geringen Atomvolums die Salze weniger dissoziiert und neigen stark zu Komplexbildungen, vor allem beim Au mit 3 Ladungen. Sie haben von allen Elementen die größte Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Ihre Chlorüre sind in Wasser unlösliche Komplexsalze, wie das Quecksilberchlorür. Das Kupfer zeigt ferner in den Verbindungen, in denen es zweiwertig auftritt, Verwandtschaft zur Magnesium-Zinkgruppe. Das Gold nähert sich dem Aluminium, indem es dreiwertig sein kann, und sein Oxyd als Säure fungiert.

Kupfer (Cuprum).

Cu; Atomgewicht 64. Ein- und zweiwertig.

Vorkommen: Häufig gediegen (Ver. Staaten). Ferner als Rotkupfererz Cu_2O, Kupferglanz Cu_2S, Kupferkies ($FeCuS_2$), und als basisches Sulfat und Carbonat (Malachit und Lasurstein). Deutschland ist an Kupfererzen relativ arm. Die Hauptproduzenten sind Nordamerika und der Katangabezirk in Innerafrika.

Darstellung: Aus den sauerstoffhaltigen Erzen durch Reduktion mit Kohle.

Die sulfidischen Erze müssen zur Gewinnung des Kupfers sehr umständlichen Röst- und Schmelzprozessen unterworfen werden, mit dem Endziel, das Eisen als Silikat in die Schlacke zu bringen, das Cu in CuO und Cu_2S überzuführen, die schließlich miteinander reagieren: $Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$. In neuerer Zeit beginnt eine entsprechende Modifikation des Bessemer-Verfahrens (§ 151) auch bei der Bereitung des Kupfers eine Rolle zu spielen. Vielfach wird es auch aus armen Erzen durch Überführung in das Sulfat und Ausfällung durch Eisen auf nassem Wege gewonnen.

Die Reinigung des technischen Kupfers geschieht jetzt meist elektrolytisch. Man hängt Rohkupferplatten

als Anode in ein Bad von Kupfersulfat und führt das Metall zu einer Kathode von reinem Kupfer über, wo es sich dann ebenfalls ganz rein absetzt. Alle Nebenstoffe, vor allem Ag und Au, setzen sich an der Anode ab, oder bleiben in Lösung.

Eigenschaften: Das metallische Kupfer zeigt eine schöne rote Farbe und hohen Glanz; in dünnen Blättchen (unechtes Blattgold) ist es durchscheinend grün. Es ist sehr weich und dehnbar, schmilzt bei etwa 1080°. Sehr guter Leiter für Wärme und el. Strom.

Chemisches Verhalten: Löst sich nicht in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure. An feuchter Luft bedeckt es sich mit einer Schicht von kohlensaurem Kupfer (Patina). Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es einwertig und zweiwertig auftritt: Cuproverbindungen und Cupriverbindungen. Letztere sind die beständigeren und wichtigeren.

Verwendung: Das Kupfer für sich wird in großen Mengen zu elektrischen Leitungen und zu Kochgefäßen verwendet, ist sonst aber für die Verwendung in der Technik im allgemeinen zu weich und läßt sich schlecht gießen; es wird deshalb mit anderen Metallen zu Legierungen verschmolzen. Die wichtigsten sind:

A. Bronzen.

	% Cu	% Sn	Sonstige Metalle %	Verwendung
Glockenbronze	77—80	23—20		
Spiegelmetall	40—70	60—30		
Geschützbronze	90	10		
Kunstbronze	80—90	5—8	Zn, Pb	
Kupfermünzen	95	4	1 Zn	
Aluminiumbronze	85—90		5—10 Al	
Kupromangan	70		30 Mn	z. B. Schiffsschrauben
Phosphorbronze	92	7	0,5—1 P	Achsenlager
Siliciumbronze	90	8—9	0,02—2 Si	Telephondrähte
Wolframbronze	90		10 W	Telephondrähte

B. Messing und Ae.

	% Cu	% Zn	Sonstige Metalle %	Verwendung
Messing (Gelbguß) .	50—80	20—50	Pb, Sn	Maschinenteile
Tombak (Rotguß) .	über 80	12—20		
Neusilber, Argentan, Packfong, Alfenid, Alpaka . .	48—64	17—36	11—34 Ni	Tischgeräte
Deltametall . . .	59—53	40—46	1 Fe	

Kupferverbindungen werden vielfach als starke Antiseptica und Ätzmittel in der Medizin verwendet.

Kupferamalgam wird als gute Zahnfüllung viel benutzt, färbt aber den Zahn schwarz durch Bildung von Schwefelkupfer.

Cuproverbindungen.

§ 133. **Kupfer(I)oxyd, Kupferoxydul** Cu_2O als Rotkupfererz in der Natur. Bildet sich z. B. durch Reduktion von Kupferoxyd. (Erwärmen einer Kupfersulfatlösung mit Kalilauge und Traubenzucker: *Trommer*sche Zuckerprobe.) Hellrotes Pulver.

Cuprochlorid Cu_2Cl_2 (analog wie Hg_2Cl_2, § 131), aus Kupfer und Chlor, sowie aus Cuprichlorid durch Kochen mit Kupfer. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und Ammoniak. Diese Lösungen absorbieren Kohlenoxyd.

Cuprosulfid Cu_2S ist der natürlich kristallisiert vorkommende Kupferglanz.

Cupriverbindungen.

Kupfer(2)oxyd. Gewöhnlich durch Glühen von Cuprinitrat dargestellt. Schwarzes Pulver. Wirkt in der Hitze stark oxydierend. Deshalb seine Anwendung zur organischen Elementaranalyse (s. Org. Ch.).

Es löst sich in Ammoniak mit tief dunkelblauer Farbe zu einer komplexen Verbindung. Diese Lösung besitzt die eigentümliche Fähigkeit, Zellulose (Papier usw.) ohne tiefere Zersetzung zu lösen (*Schweitzers* Reagens, Cuproxam). (Verfahren zur Herstellung von Kunstseide.)

Cuprihydroxyd, Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$ aus Kupfersalzen durch Kalilauge als bläulicher, kolloider Niederschlag. Geht schon beim Kochen in das schwarze Oxyd über.

Cuprichlorid $CuCl_2$, hellgrünes Salz, leicht löslich in Wasser. Gibt beim Erhitzen an der Luft Chlor ab, was technisch benutzt wird (*Deacon*-Prozeß).

Cuprisulfat, Kupfer(2)sulfat, $CuSO_4$, **Kupfervitriol,** durch Auflösen von Cu in kochender Schwefelsäure oder Oxydation von Schwefelkupfer. Technisch jetzt auch direkt aus natürlichen basischen Sulfaten (Chile).

Große, blaue, asymmetrische Kristalle mit 5 Mol. Kristallwasser, die an der Luft verwittern. Das wasserfreie Kupfersulfat ist ein weißes Pulver, das begierig Wasser anzieht und z. B. zum Entwässern von Alkohol benutzt wird. Wird als Ätzmittel in der Medizin und vor allem zur galvanischen Verkupferung angewendet, sowie zur Bekämpfung von Pflanzenparasiten (an Reben, Kartoffeln usw.), mit Kalk als „Bordelaiser Brühe". Basische Sulfate finden sich reichlich in der Natur und werden neuerdings auf Kupfer verarbeitet.

Cupricarbonat, Kupfercarbonat ist als neutrales Carbonat nicht bekannt; basische Carbonate als Malachit und Lasurstein in der Natur und als Edelrost oder echte Patina auf Kupferdächern und Denkmälern durch Witterungseinflüsse.

Ein basisches Kupferacetat ist der Grünspan, der sich an kupfernen und messingenen Gefäßen bildet. Malerfarbe, wird im großen hergestellt. Ein Gemisch mit Cu-Arsenit ist das Schweinfurter Grün und ähnliche Farben.

Nachweis: Die Kupfersalze sind grün oder blau gefärbt. Sie lösen sich alle in Ammoniak mit tiefblauer Farbe zu den komplexen sog. Cuprammoniumverbindungen.

§ 134. Silber (Argentum).

Ag; Atomgewicht 108. Einwertig.

Vorkommen: Meist gediegen. Ferner als Silberglanz Ag_2S und in vielen Erzen als Beimischung. Fast jeder Bleiglanz (Schwefelblei) enthält Silber. Deutschland hat fast keine lohnenden Silbervorkommen mehr. Hauptproduktionsgebiete: Ver. Staaten, Mexiko, Australien, Spanien.

Darstellung: I. Treibprozeß (Kupellation): I. Man schmelzt die silberhaltigen Erze mit Blei, um das Silber an dieses zu binden. Aus dem Blei gewinnt man es dann folgendermaßen: 1. Beim langsamen Erkalten von geschmolzenem silberhaltigen Blei scheidet sich zuerst reines Blei ab, das abgeschöpft wird. Zuletzt bleibt eine silberreiche Legierung zurück. (*Pattinson*sches Verfahren.)

Oder man setzt dem geschmolzenen Blei Zink zu. Dann bildet sich eine schwer schmelzbare Zink-Silberlegierung, die sich an der Oberfläche abscheidet und abgeschöpft wird (*Parkes*sches Verfahren).

2. Das an Silber angereicherte Blei wird in Öfen geschmolzen, deren Boden aus porösem Material besteht. Dabei oxydiert sich das Blei zu Bleioxyd, das z. T. durch eine Rinne abfließt, z. T. von dem porösen Material eingesogen wird; das Silber bleibt als Metall („Silberblick“) zurück.

II. Amalgamierungsprozeß. Die Erze werden mit Kochsalz geschmolzen. Dabei entsteht Chlorsilber. Dies wird mit Eisen in Ag umgewandelt und mit Quecksilber aus der Masse herausgelöst (amalgamiert). Das Quecksilber wird dann abdestilliert.

III. Cyanidlaugerei, heute das wichtigste Verfahren: Chlorsilber und Schwefelsilber werden durch NaCN in Natriumsilbercyanid übergeführt, das ausgelaugt und durch Zn reduziert, dann elektrolysiert wird.

Schließlich wird das Ag durch Elektrolyse wie das Cu weiter gereinigt. Sehr erhebliche Silbermengen bleiben bei der elektrolytischen Kupfergewinnung im Anodenraum zurück und werden so gewonnen.

Das gewöhnliche Silber ist nie rein, sondern enthält stets Kupfer und andere Metalle. Es ist ein weißes, glänzendes Metall vom spez. G. 10,5, ziemlich weich, sehr dehnbar, F. 960°. Bleibt an der Luft unverändert, ist also ein Edelmetall.

Sehr interessant ist die wasserlösliche Form des Silbers, das „kolloidale Silber“ (§ 108) oder Kollargol, das nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Erhitzen von zitronensaurem Silber im Wasserstoffstrom oder durch elektrische Zerstäubung des Metalles unter Wasser dargestellt werden kann. Es ist in Wasser mit tiefroter Farbe löslich und wird durch Salze daraus gefällt. Ganz ähnlich verhalten sich Gold und Platin. Es handelt sich nicht um echte Lösungen, sondern um feinste Suspensionen, wie man durch die Beugung durchgehender Lichtstrahlen zeigen kann (*Tyndall*sches Phänomen, Ultramikroskopie).

Silber löst sich nicht in Salzsäure, in Schwefelsäure nur beim Kochen, leicht in Salpetersäure.

Verwendung: Hauptsächlich in seinen Legierungen mit Kupfer. Die meisten Silbermünzen enthalten 90% Silber und 10% Kupfer. Rein, als Silberdraht, für Sicherungen elektrischer Lichtleitungen. Als Silberbelag für Spiegel und Wärmeschutzflaschen.

Man gibt den Gehalt an Silber, den sog. Feingehalt, in Tausendsteln an Es ist also 900/1000 bei den gewöhnlichen Münzen (Mark, Frank, Schilling).

Die wesentliche Verwendung der Silbersalze ist die für photographische Zwecke. Sie sind ferner äußerst energische Antiseptica. In neuerer Zeit sind eine ganze Reihe von möglichst wenig reizenden Silberverbindungen als Antiseptica empfohlen worden, von denen die Silbereiweißverbindungen (Protargol, Albargin) die wichtigsten sind. Auch das kolloide Silber wird zu ähnlichen Zwecken verwendet, auch zu Injektionen bei schweren bakteriellen Infektionen, z. B. Kindbettfieber.

§ 135. **Silberoxyd,** Ag_2O scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von Silbernitrat mit Kalilauge als braunschwarzer Niederschlag aus. Das Hydroxyd ist nicht existenzfähig, doch reagiert feuchtes Silberoxyd ähn-

lich wie ein Hydrat, da es in Wasser etwas löslich ist und Ag^+-Ionen abgibt.

Silberchlorid, Chlorsilber, $AgCl$, in der Natur als Hornsilber. Fällt aus Silbersalzlösungen durch Salzsäure als weißer, käsiger Niederschlag, der sich am Licht schwärzt; unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Kochsalzlösung, Ammoniak, Natriumthiosulfatlösung und Cyankaliumlösung, unter Bildung komplexer Ionen, z. B. $[Ag(CN)_2]'$, dessen K-Salz leicht löslich ist.

Silberbromid, $AgBr$, ganz analog. Wichtig für die Photographie (s. u.).

Silberjodid, AgJ, unterscheidet sich durch seine gelbe Farbe und Schwerlöslichkeit in Ammoniak.

Silbercyanid, $AgCN$, dem Chlorsilber sehr ähnlich. Aus Silbernitrat durch Cyankalium. Die leicht löslichen Komplexsalze mit Alkalicyaniden (s. o.) dienen zur Gewinnung von Silber aus den Erzen und zur elektrolytischen (galvanischen) Versilberung.

Silbernitrat $AgNO_3$ *(Argentum nitricum).* Durch Auflösen von Silber in Salpetersäure. Farblose Kristalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ist leicht schmelzbar und wird in Stangen gegossen, die zum Ätzen in der Medizin angewendet werden (Höllenstein).

Silbersulfid Ag_2S in der Natur als Silberglanz. Fällt aus Silberlösungen durch H_2S.

Nachweis: Salzsäure fällt aus Silberlösungen weißes, käsiges Chlorsilber, das sich in Ammoniak löst.

Photographie.

§ 136. Auf der zuerst von *G. Fabricius* 1556 am Chlorsilber beobachteten Eigentümlichkeit der Silberverbindungen, sich im Licht unter Abscheidung von geringen Mengen metallischen Silbers zu verändern, beruht die Photographie. Die Wirksamkeit der Strahlen nimmt vom Rot zum Violett sehr stark zu.

Das älteste Verfahren ist die von *Louis Daguerre* 1838 erfundene Daguerrotypie: Eine Silberplatte wurde Joddämpfen ausgesetzt und dann das Bild der Camera obscura

darauf projiziert. Die so behandelte Platte, auf der noch kein Bild zu sehen war, wurde Quecksilberdämpfen ausgesetzt, die sich an den belichteten Stellen, an denen Spuren von Silber ausgeschieden waren, stärker verdichteten als an den nicht belichteten. Diese Stellen erschienen dann heller, so daß auf der Platte das Bild sichtbar wurde.

Einen wesentlichen Fortschritt stellt das Collodiumverfahren von *Scott Archer* (1851) dar. Eine Glasplatte wurde mit einer Schicht von jodkaliumhaltigem Collodium überzogen und dann in eine Silbernitratlösung getaucht. Dadurch schlug sich auf der Glasplatte Jodsilber nieder. Heute nimmt man fast ausschließlich Bromsilber. Wird eine solche Platte „belichtet“, d. h. in die Camera obscura eingeführt, so entstehen an den belichteten Stellen die sog. Photohaloide des Silbers. Sie bestehen aus den normalen Haloiden, die kleine Mengen metallisches Ag in kolloidaler Form enthalten. Diese „Silberkeime“ bewirken, daß sich bei der nachherigen Behandlung mit reduzierenden Mitteln, z. B. Eisenvitriol oder Pyrogallol, den sog. Entwicklern, an den belichteten Stellen ein stärkerer Niederschlag von metallischem Silber bildet, als an den nichtbelichteten. Wird nun die Platte fixiert, d. h. das Bromsilber durch Cyankalium oder Natriumthiosulfat gelöst und entfernt, so bleibt das gefällte Silber auf der Platte, und es entsteht so ein Bild, das an den belichteten Stellen dunkler, an den nichtbelichteten heller erscheint, das sog. Negativ. Es kann dann so „kopiert“ werden, daß man durch dieses Negativ Licht auf lichtempfindliches Papier (z. B. Bromsilberpapier) fallen läßt. Dann dringt natürlich mehr Licht durch die helleren Stellen des Negativs, färbt also das darunter liegende Papier dunkler, als an den dunklen Stellen. Die Lichtverhältnisse kehren sich also wieder um, und es wird ein Bild erzeugt, das die natürlichen Lichteffekte wiedergibt, das Positiv.

Einen sehr großen Aufschwung nahm die Photographie durch Einführung der Trockenplatten (*R. C. Maddox* 1871), die vor den nassen Collodiumplatten den Vorzug der Haltbarkeit besitzen. Sie bestehen aus einer Lösung von Gelatine,

die fein verteiltes Bromsilber enthält. Die Lösung wird auf Glasplatten oder Celluloidplatten (Films) gegossen und dort angetrocknet. Diese „Bromsilbergelatineplatten" sind sehr lichtempfindlich und, wenn sie dunkel und trocken aufbewahrt werden, von großer Dauerhaftigkeit. Sie werden genau so behandelt wie die Collodiumplatten, also entwickelt, fixiert und kopiert. Sie haben vor allem den Vorteil, daß man auch die belichteten Platten unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln aufheben und transportieren kann, um sie bei Gelegenheit zu entwickeln. Die Zahl der Platten, Entwickler und Kopierpapiere ist heute eine ungemein große und ermöglicht mannigfache Nuancierungen der Empfindlichkeit und des Tones herzustellen. Doch ist das Prinzip stets das gleiche.

In neuerer Zeit ist es gelungen, durch verschiedene Vorkehrungen Photographien in den natürlichen Farben aufzunehmen. Das Prinzip der wichtigsten Verfahren (z. B. des Uvachromverfahrens) beruht auf einer Zerlegung des Bildes in 3 Teilbilder mittelst dreimaliger Aufnahme durch grüne, orange und violette „Filter", wobei man 3 Platten mit den entsprechenden Farbwerten quantitativ in schwarz und weiß ausgedrückt erhält. Wenn man diese Negative kopiert, so kehren sich die Farbwerte um, man kann dann mit den Komplementärfarben einfärben; und durch Vereinigung dieser 3 Teilbilder durch Übereinanderlegen von Films oder Übereinanderdrucken (Dreifarbendruck) erhält man Bilder in den natürlichen Farben.

§ 137. Gold (Aurum).

Au; Atomgewicht 197. Ein- und dreiwertig.

Das Gold kommt fast ausschließlich gediegen vor, und zwar entweder lose in Flüssen und Schwemmsand, oder in Quarz eingeschlossen, aus dem es nach Zermahlen des Gesteins durch Quecksilber oder Cyankalium ähnlich wie das Ag gewonnen wird. Es enthält stets fremde Beimischungen (Silber, Kupfer usw.), von denen es durch Kochen mit Salpetersäure getrennt werden kann.

Hauptfundstellen sind Transvaal, Sibirien, Alaska, Australien. 1922 wurden 478 T im Werte von ca. 1,3 Milliarden RM.

gewonnen; der gesamte Goldbestand (Münzen und Barren) der Kulturstaaten belief sich 1922 auf ca. 38 Milliarden.

Das Gold ist ein weiches Metall von eigenartiger Farbe und hohem Glanz. Spez. G. 19,3. Läßt sich zu Blättchen von 0,0001 mm Dicke ausschlagen, die das Licht grünblau durchscheinen lassen; echtes Blattgold. Es schmilzt bei 1063° zu einer grünlichen Flüssigkeit. Es ist an der Luft und gegen alle Säuren sehr beständig; löst sich nur in Königswasser.

Gold geht ebenfalls leicht in den kolloidalen Zustand über (§ 134), so durch Reduktion von Goldchlorid mit $SnCl_2$: *Cassius'* Goldpurpur zur prachtvoll roten Färbung von Glasflüssen.

Es wird in der Praxis seiner Weichheit wegen nur in Legierungen mit Silber und Kupfer benutzt. Die meisten Goldmünzen enthalten 90 % Gold und 10 % Kupfer.

Man berechnete früher den Goldgehalt nach Karaten. Reines Gold war 24karätig: 14karätiges Gold entspricht also einem Goldgehalt von 58,3 %. Jetzt gibt man meist den Feingehalt wie bei Silber in Tausendsteln an.

Es tritt als einwertiges (Auroverbindungen) und dreiwertiges Element (Auriverbindungen) auf. Das Gold ist wegen seiner Beständigkeit gegen O_2 und seiner geringfügigen Reaktionsfähigkeit der Typus des Edelmetalls; es hat eine sehr geringe Elektroaffinität (§ 112); es ist wegen der dreifachen Ladung und des kleinen Atomvolums an die negativen Elemente, wie Cl, fest gebunden, bildet überhaupt kein Kation mehr, neigt vielmehr zur Bildung komplexer Anionen. Näheres über die Struktur dieser Salze bei Platin § 157.

Auroverbindungen.

Gold(I)chlorid AuCl durch Erhitzen von Goldchlorid $AuCl_3$. Unlöslich in Wasser, zerfällt leicht in $2Au + AuCl_3$; beständiger das Gold(I)jodid AuJ, gelbes Pulver.

Goldcyanid-Cyankalium $[Au(CN)_2]K$, durch Auflösen von Gold oder Goldsulfid in Cyankalium, entsteht bei dem Gewinnen des Goldes, in Wasser löslich, dient zur galvanischen Vergoldung.

Auriverbindungen.

Aurichlorid $AuCl_3$ aus Gold und Chlor; durch Auflösen von Gold in Königswasser erhält man die **Chlorogoldsäure** mit dem Anion $[AuCl_4]'$, die schön kristallisierende Salze gibt, z. B. $[AuCl_4]K$, Kaliumchloroaurat, Chlorgoldkalium. Die Säure selbst ist eine rotbraune Kristallmasse, das käufliche „Goldchlorid“.

Goldhydroxyd ist eine Säure **(Goldsäure)** $[Au(O)_2]H$, die mit Alkalien Salze (Aurate) bildet, z. B. Kaliumaurat $KAuO_2$.

Fällung von Goldchlorid mit NH_3 liefert einen braunen Körper, der sehr explosiv ist (Knallgold). Es besteht aus komplexen Aminoverbindungen.

Erdmetalle.

§ 138. Diese Gruppe des periodischen Systems enthält außer dem Aluminium noch eine Anzahl seltener Metalle. Das Anfangsglied dieser Gruppe, das Bor, zeigt ein von den übrigen abweichendes Verhalten; es hat nur geringe Beziehung zu den Metallen überhaupt und ist deshalb von ihnen getrennt besprochen worden. Das Aluminium schließt sich einerseits an das Gold durch seine Dreiwertigkeit und äußerst schwache Basicität, anderseits in vielen Salzen an das Eisen an. Charakteristisch sind die sehr schwer schmelzbaren erdigen Oxyde, die unter sehr erheblicher Wärmeabgabe entstehen; hierin, und in den Eigenschaften der Metalle, wird der Anschluß an die Erdalkaligruppe vollzogen.

Aluminium.

Al; Atomgewicht 27. Dreiwertig.

Vorkommen: Niemals gediegen; in seinen Verbindungen eins der wichtigsten gesteinbildenden Elemente. Fast alle wichtigen Gesteine, wie z. B. Granit, Porphyr, Gneis, Basalt, Schiefer usw., enthalten Aluminiumsilicat als wesentlichen Bestandteil neben anderen Silicaten. Ferner kommt es auch als Oxyd (Tonerde) vor und zwar

als Korund, Rubin, Saphir, technisch wichtig als Hydrat (Bauxit). Als Silicat bildet es den Ton, Kaolin usw., sowie mit anderen Silicaten den Feldspat und Glimmer; als Fluorid mit NaF den Kryolith. Der Topas ist ein fluorhaltiges Al-Silikat.

Darstellung: Nach verschiedenen Methoden elektrolytisch aus einer Schmelze von möglichst reinem Bauxit mit Kryolith oder Flußspat.

Eigenschaften: Weißes Metall von starkem Glanz. Sehr dehnbar. Es ist sehr leicht, sein spez. G. beträgt 2,71. Es schmilzt bei 658°. An der Luft ist es fast unveränderlich, aber nur weil es sich sehr schnell mit einer schützenden Oxydhaut bedeckt. Aluminiumamalgam zersetzt Wasser schon in der Kälte. Al ist gegen HCl und bei höherer Temperatur auch gegen Essigsäure u. dgl. recht empfindlich, ebenso gegen Alkalien und salzhaltige Flüssigkeiten. Zu Kochgeschirren ist es also nicht zu gebrauchen.

Anwendung: Es wird wegen seiner Leichtigkeit im Luftschiff- und Automobilbau und wegen seines schönen Glanzes und seiner Beständigkeit zu Geschirren, Apparaten usw. angewendet. Wird zu Aluminium-Folie ausgewalzt. Die Verbindung von Al mit Sauerstoff liefert eine sehr große Wärmemenge (ca. 200 Kal. pro g-Atom).

Infolgedessen verdrängt Al-Pulver in der Hitze den Sauerstoff aus allen Metalloxyden, so daß man reine Metalle erhält, während bei dem gewöhnlichen Verfahren mit Kohle als Reduktionsmittel immer Carbide mitentstehen. So gewinnt man z. B. Chrom, Mangan, Eisen (*Goldschmidt*). Ferner kann man durch Anwendung eines Gemisches von Al und Eisenoxyd (Thermit) sehr hohe Temperaturen (3000°) an einer Stelle erzeugen, was zur Schweißung von Metallen (autogene Schweißung) benutzt wird.

Eine Legierung von Kupfer mit 5—12 % Aluminium bildet die Aluminiumbronze, die goldähnliche Farbe besitzt, sehr hart und beständig ist und sich gut in Formen gießen läßt. Magnalium, Duralumin u. ä. bestehen hauptsächlich aus Al mit Zusatz weniger Prozente Mg, Cu und Ni. Silumin enthält 11—14 % Si. Ferner werden dem Stahl häufig 0,1 p. m. Al. zur Verbesserung des Gusses zugefügt.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ aus Aluminium und Chlor. Weiße Blättchen, leicht sublimierbar. Zerfließt an der Luft. Wird infolge seiner starken hydrolytischen Dissociation (s. u.) beim Erwärmen mit Wasser in Aluminiumoxyd und Salzsäure zerlegt. $2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl$.

Aluminiumnitrid AlN entsteht direkt aus den Elementen bei 750°, auch aus Tonerde, Kohle und N_2 (*Serpek*sches Verfahren zur NH_3-Gewinnung). Graues Pulver. Gibt mit Kalilauge oder Wasserdampf Ammoniak: $AlN + 3KOH = NH_3 + K_3AlO_3$.

§ 139. **Aluminiumoxyd** Al_2O_3, Tonerde, kommt kristallisiert vor als Korund, ein farbloser Edelstein, der auch blau gefärbt als Saphir, rot als Rubin[1]) gefunden wird, ferner in unreinem Zustand als Smirgel. Es ist sehr hart, fast wie Diamant, und wird als Schleifmittel (Alundum) benutzt. Man erhält es durch Glühen des Hydroxydes (Bauxits) als ein in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ kommt als Hydrargillit vor; dagegen fällt aus Aluminiumsalzlösungen durch Ammoniak oder aus Aluminaten durch Wasser meist eine weiße, voluminöse Gallerte mit nicht konstantem Wassergehalt; jedoch hat *Willstätter* auch das wirkliche Hydroxyd dargestellt.

Weitere Hydroxyde $[AlO_2]H$ in kristallographisch verschiedenen Formen sind Diaspor und der technisch wichtige Bauxit. Das Hydroxyd verhält sich wie eine schwache Säure, vermag z. B. Alkalisalze zu bilden, indem es sich in Kali- oder Natronlauge löst: Kaliumaluminat $[AlO_3]K_3$ mit dem Anion $[AlO_3]'''$. Wasser zersetzt diese Lösungen, es fällt Hydroxyd aus. Aluminate von Mg und Be finden sich als Spinell, resp. Chrysoberyll.

Andererseits bildet das Aluminium gegenüber starken Säuren ein Kation $Al^{\cdot\cdot\cdot}$; es bildet z. B. ein Sulfat usw., aber z. B kein Carbonat. Es ist also ein sowohl Anionen wie Kationen bildender amphoterer Elektrolyt, was nach *Kossel* (§ 39) mit seiner starken dreifachen Ladung zusammenhängt.

---

[1]) Rubine und Saphire werden in neuerer Zeit künstlich hergestellt („synthetische“ Edelsteine).

Wenn man Aluminiumsulfat mit Natriumcarbonat versetzt, so entsteht nicht das Carbonat, sondern das Hydroxyd, indem CO_2 entweicht, weil dieses Salz einer sehr schwachen Base mit der schwachen Kohlensäure nicht beständig ist. („Hydrolytische Dissoziation“ § 104.)

$$Me^{\cdot}R' + H_2O \leftrightarrows Me^{\cdot}OH' + R'H^{\cdot}.$$

§ 140. Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 18H_2O$ ist wichtig als Beize in der Färberei und als Stammsubstanz der **Alaune**[1]: gewöhnlicher Alaun (Alumen) ist ein Doppelsalz, bestehend aus Aluminiumkaliumsulfat, von der Formel $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Die Alaune sind nur in festem Zustande Doppelsalze, in Lösung geben sie keine komplexen Ionen, sondern dissoziieren ganz normal in $K^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $2SO_4''$.

In dem Alaun kann das Kalium auch durch Natrium, Ammonium usw. vertreten sein.

Der Alaun wird aus natürlich vorkommenden basischen Alaunen (Alaunstein, Alaunschiefer usw.), heute freilich meist durch Mischen der Komponenten künstlich gewonnen.

Er kristallisiert in großen Oktaëdern, die sehr leicht in kaltem, namentlich aber in heißem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen verliert er sein Kristallwasser (gebrannter Alaun). Er wird als leichtes Antiseptikum in der Medizin und als Beizmittel in der Farbstofftechnik gebraucht.

Die Beizen sind solche Stoffe, die geeignet sind, Farbstoffe auf Geweben, an denen sie sonst nicht haften, niederzuschlagen, z. B. viele Anilinfarben auf Baumwolle, wobei wasser- und alkalifeste Komplexsalze der Farbstoffe entstehen. Dazu dienen speziell vielfach Aluminiumverbindungen, hauptsächlich das Sulfat, ferner Alaun und Acetat.

Durch die hydrolytische Dissociation zerfällt das Salz in das Hydroxyd, dies wird an die Faser adsorbiert und ver-

---

[1]) Die allgemeine Formel der Alaune ist $M^{III}(SO_4)_2X \cdot 12H_2O$, in der M^{III} Aluminium oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und X ein Alkalimetall sein kann.

bindet sich dann mit dem Farbstoff zu unlöslichen „Lacken“. Analog wirken z. B. Chromsalze.

§ 141. **Aluminiumsilicat** im Feldspat, Glimmer usw. Durch Eisen verunreinigtes Aluminiumsilicat ist der Ton. Mengt man Ton mit Wasser, so erhält man eine zähe, knetbare Masse (plastischen Ton). Durch Trocknen und Glühen wird sie fest, hart und feuerbeständig; darauf beruht die Verwendung des Tons zu Gefäßen und Ziegeln.

Reines kieselsaures Aluminium ist der Kaolin oder Porzellanerde.

Porzellan wird aus einem feinen Gemenge von Kaolin, Quarz und Feldspat durch Brennen in besonderen Öfen bei etwa 1400 ^{0} hergestellt. Dadurch wird die Masse durchscheinend und, weil der Feldspat schmilzt, undurchlässig. Die Fayence, nur in schwachem Feuer gebrannt, hat einen stark durchlässigen „Scherben“ und muß deshalb noch mit einer Glasur von leicht schmelzbaren Zinn- und Bleisilicaten überzogen werden.

Der gewöhnliche Ton liefert bei scharfem Brennen (oberflächliches Schmelzen) Steinzeug und Klinker, bei schwächerem die porös bleibenden Ziegelsteine usw. sowie die Ton- und Steingutgefäße. Letztere werden durch Zusatz von Kochsalz glasiert, das sich durch die heißen Wasserdämpfe in freies Natriumhydroxyd spaltet und dadurch mit dem Ton eine feste, undurchlässige Decke von Na-Silicat bildet. Für feinere Glasuren (Majolika) wird Bleiglanz verwendet.

Ultramarin wurde früher aus dem Lapis lazuli, einem seltenen Mineral, als kostbarer blauer Farbstoff gewonnen. Jetzt stellt man es im Großen her, indem man Kaolin mit Quarz, Soda, Schwefel zusammen an der Luft langsam erhitzt. Es gibt auch violettes und rotes Ultramarin. Es ist eine Verbindung von Aluminiumnatriumsilicat und Natriumpolysulfiden. Die verschiedenen Färbungen rühren wahrscheinlich von kolloidem Schwefel her.

Als künstliche Zeolithe (Permutite) bezeichnet man unlösliche Schmelzen von Al-Silikat mit Soda. Sie nehmen aus Wasser Ca und Fe im Austausch gegen Na auf und werden praktisch zur Enthärtung, resp. Enteisenung des Gebrauchswassers verwendet.

Gallium Ga, Indium In, Thallium Tl

sind dreiwertige, dem Aluminium verwandte Elemente, die sehr spärlich vorkommen. Das Thallium bildet auch als einwertiges Element Verbindungen, die denen der Alkalien gleichen; das Kation Tl˙ ist sehr stark basisch. Tl-Salze sind giftig.

§ 142. Seltene Erdmetalle.

Unter den „Seltenen Erden", einer Bezeichnung, die für einige dieser Stoffe wegen ihrer ausgedehnten Verarbeitung heute kaum noch zutrifft, werden die Oxyde folgender Elemente zusammengefaßt.

a) Ceriterden:

Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Thorium

b) Yttererden:

1. Scandium, Yttrium

2. Terbinerden:

Europium, Gadolinium, Terbium

3. Erbinerden:

Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium

4. Ytterbinerden:

Ytterbium, Cassiopejum

Vorkommen: Meist mit Thorium zusammen in den keineswegs seltenen Mineralien: Cerit (Silicat), Monazit, Thorit, Thorianit, Gadolinit, Yttrianit, Euxenit usw. in Skandinavien, den Vereinigten Staaten, Brasilien, Ceylon u. a.

Eigenschaften: Die in chemischer und physikalischer Beziehung z. T. einander sehr ähnlichen Elemente lassen sich wegen ihrer nahen chemischen Verwandtschaft, wie sie in der ganzen anorganischen Chemie sich sonst nicht findet, nur sehr schwer voneinander trennen. Dies geschieht meist nach dem Vorschlage *Auer von Welsbachs* (1885) durch fraktionierte Kristallisation ihrer Doppelnitrate, neuerdings auch einiger Salze mit organischen Säuren.

Die Metalle selbst sind erst z. T. dargestellt.

Die Elemente sind (wenn man von Sc und Y absieht) in ihren Atomgewichten so nahestehend, daß sie im perio-

dischen System in seiner alten Form nicht unterzubringen sind. Wohl aber ist in den Z-Zahlen (§ 35) Platz für 13 Elemente von 59 bis 71. Davon sind 12 bekannt, eins fehlt noch (61); es ist angeblich als Illinium aufgefunden worden, was bestritten wird. Sie gehören sämtlich zu der Gruppe III, haben die gleiche Zahl äußerer Valenzelektronen, nur verschiedene „Zwischengruppen" (§ 37a). Bei 72 fängt mit dem zum vierwertigen Zirkon gehörenden Hafnium (§ 109) die normale Reihenfolge wieder an.

Verwendung: Cer- und Lanthansalze als Zusatz zu den Thoriumsalzen bei der Herstellung von Auerstrümpfen, als Ersatzmittel der Kupfersalze gegen Pflanzenschädlinge (§ 133).

Ferner zum Abschwächen photographischer Negative. Weiter in der Färberei als Metallbeizen, zum Färben und Entfärben von Glasflüssen, zu Porzellanfarben. Die Nitrate zu Blitzlichtpulvern. Geleg. in der Heilkunde.

Die anderen Salze bleiben in großen Mengen bei der Anfarbeitung der natürlichen Gemische übrig. Man stellt zum Beispiel daraus das sog. Auermetall her, ein Gemisch verschiedener Elemente, das in Legierung mit Eisen beim Anstreichen mit Stahl starke Funken gibt und deshalb für Gasanzünder, Taschenfeuerzeuge etc. benutzt wird.

Das Thorium, das in einigen Mineralien, u. a. im Thorit, Thorianit und Monazit, vorkommt, hat durch seine Anwendung als Glühkörper ungeahnte Bedeutung erlangt[1]). Nach *Auer v. Welsbach* werden Baumwoll-, jetzt auch Kunstseide-Strümpfe, die mit Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4$ getränkt sind, der Flamme eines Bunsenbrenners ausgesetzt. Das Gespinst verbrennt; das Gerüst des Thoroxydes (ThO_2) behält seine feinmaschige Form und leuchtet beim Erhitzen mit ruhigem weißen, intensiven Licht. Doch muß zur Erzielung einer hohen Leuchtkraft ein Zusatz von Salzen anderer seltener Erden, besonders Cer- und Lanthansalzen usw., gemacht werden. Thorium gehört zu den radioaktiven Substanzen.

---

[1]) Der Weltkonsum in dieser Industrie betrug im Jahre 1911 etwa 400000 kg.

Germanium, Zinn, Blei.

§ 143. Auch in der vierten Gruppe des periodischen Systems, deren Anfangsglieder die Metalloïde Kohlenstoff und Silicium sind, sind die höheren Glieder Elemente von metallischem Charakter, ebenso wie auf die Nichtmetalle Sauerstoff und Schwefel die Metalle Chrom und Molybdän, auf die Halogene das Mangan folgen. Es sind dies die Metalle Germanium, Zinn, Blei. Auch hier zeigt sich die Ähnlichkeit vorwiegend in den höheren Sauerstoffverbindungen, die Säurebildner sind.

Germanium. Ge; Atomgewicht 73.

Die Existenz des Germaniums und seine wichtigsten Eigenschaften waren 1871 von *Mendelejeff* auf Grund des periodischen Systems schon vorhergesagt, der das hypothetische Element Ekasilicium genannt hatte, ebenso wie die des Scandiums und Galliums. Es wurde dann 1886 von *Clemens Winkler* in einem Zinnerz aufgefunden. Das Metall und seine Verbindungen sind dem Zinn sehr ähnlich. Dagegen liegt sein Schmelzpunkt beträchtlich höher, bei 958°.

Zinn (Stannum).

Sn; Atomgewicht 119. Zwei- und vierwertig.

Es kommt in der Natur hauptsächlich als Dioxyd SnO_2 (Zinnstein) vor. Malakka, Sundainseln, Bolivia, Cornwallis, in Deutschland sehr wenig. Es wird daraus durch Glühen mit Kohle dargestellt und durch Umschmelzen gereinigt. Das gewöhnliche Zinn enthält meist noch Arsen und Eisen.

Es ist ein silberweißes, glänzendes Metall vom spez. G. 7,3, F. 231,5°. Es hat kristallinische Struktur: beim Biegen eines Zinnstabes entsteht ein eigentümlich knirschendes Geräusch, das von der Reibung der Kriställchen aneinander herrührt (Zinngeschrei). Es ist weich und sehr dehnbar. Es löst sich in kochender Salzsäure und Schwefelsäure. Verdünnte Salpetersäure löst es entweder

oder oxydiert es zu Zinnsäure, je nach der Temperatur. Auch Alkalien lösen es beim Kochen zu Stannaten. Es ist an der Luft unveränderlich und wird deshalb zum Verzinnen von Kochgeschirren und von Eisenblech (Weißblech) verwendet.

Geht bei niederer Temperatur (unter 18°) spontan in eine andere leicht zerbröckelnde amorphe (nichtmetallische) Modifikation, das graue Zinn, vom spez. G. 5,8 über (Zinnpest). Dünn ausgewalztes Zinn ist das sog. Stanniol, das als Verpackungsmittel für Tee, Schokolade usw. viel benutzt wird. Es darf gesetzlich höchstens 1% Blei enthalten.

Legierungen des Zinns sind die mit Kupfer (Bronzen, § 132), ferner das Britanniametall, das aus 80% Zinn und 10% Antimon neben Cu und Zn besteht. Lötmetall ist Zinn und Blei 2 : 1, 1 : 1 oder 1 : 2.

Sn bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es zweiwertig (Stannoverbindungen) oder vierwertig (Stanniverbindungen) auftritt.

Stannoverbindungen.

Stannochlorid, Zinn(2)chlorid, $SnCl_2$, beim Auflösen von Zinn in Salzsäure. Es löst sich leicht in Wasser und wirkt stark reduzierend, indem es in Zinntetrachlorid übergeht. Es wird als Reduktionsmittel in der Färberei (Ätzdruck) angewendet.

Zinn(2)oxyd SnO, schwarzes leicht oxydables Pulver.

Zinn(2)sulfid SnS aus Zinnchlorürlösung durch H_2S als brauner Niederschlag.

Stanniverbindungen.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$ aus Zinn oder Zinnchlorür und Chlor. Farblose rauchende Flüssigkeit, F. = — 33°.

$SnCl_4$ ist in viel Wasser völlig hydrolytisch gespalten, in wenig Wasser zum Teil. Eine Zinnkationenbildung ist kaum nachweisbar. Mit überschüssiger HCl bildet es eine komplexe Säure $[SnCl_6]H_2$, die ebenfalls stark hydrolysierte Salze bildet, so das Ammoniumchlorostannat $[SnCl_6](NH_4)_2$; dient als Pinksalz zur Beize in der Kattundruckerei.

Zinn(4)oxyd SnO_2, **Zinnsäureanhydrid** kommt in der Natur als Zinnstein vor. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Zinn an der Luft. Weißes Pulver oder tetragonale Kristalle, unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird zu Glasuren, zur Herstellung von Milchglas und in der Emailleindustrie verwendet.

Kocht man eine alkalische Lösung von Zinn(2)hydroxyd, so zersetzt sie sich in metallisches Zinn und **zinnsaures Natrium**. Aus diesem erhält man durch Salzsäure die **Zinnsäure** als weißen Niederschlag, der in Säuren und Alkalien leicht löslich ist. Es ist ein stark hydratisiertes Kolloid mit unbestimmten Wassermengen, aus dem man die Komplexsäure $[Sn(OH)_6]H_2$ durch hohen Druck isolieren kann. Von dieser an sich nicht dissoziierenden Säure leiten sich die Stannate ab, wie $[Sn(OH)_6]K_2$, die normal dissoziieren. Neben dieser Aquozinnsäure kann man aber nach *Willstätter* noch andere isolieren, darunter auch die Orthozinnsäure $Sn(OH)_4$. Basische Eigenschaften hat das Sn^{4+} nicht.

Zinnsulfid SnS_2 aus Zinnchloridlösung durch H_2S als gelber Niederschlag. Man erhält es auch aus Zinn und Schwefel durch Zusammenschmelzen unter Zusatz von Salmiak als goldgelbe, kristallinische Masse, die als Musivgold *(Aurum mosaicum)* zum Bronzieren verwendet wird. Es löst sich in Schwefelnatrium zu Natriumsulfostannat $Na_2[SnS_3]$.

Nachweis: H_2S fällt gelbes Sulfid, das in Schwefelammonium löslich ist.

§ 144. Blei (Plumbum).

Pb; Atomgewicht 207. Zweiwertig.

Findet sich hauptsächlich als Bleiglanz PbS (in Spanien, Amerika, Australien. Deutschland hat 1922 ca. 10% der Weltproduktion geliefert [84000 T]). Ferner als Weißbleierz $PbCO_3$ usw.

Zur Darstellung des Bleies wird der Bleiglanz an der Luft geröstet und dann bei Luftabschluß geglüht, wodurch er direkt in Blei verwandelt wird, indem der Schwefel verbrennt. Der Vorgang ist folgender:

Das Schwefelblei wird erst zum Teil zu Bleioxyd, zum Teil zu schwefelsaurem Blei oxydiert, zum Teil bleibt es unverändert. Glüht man nun nochmals stark, so reagiert sowohl das Bleioxyd, als auch das Bleisulfat mit dem unveränderten Bleisulfid, und es resultiert Blei und Schwefeldioxyd:

1. $2PbS + 7O = PbO + PbSO_4 + SO_2$
2. $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$
3. $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$.

Oder man glüht Bleiglanz mit Eisen. $PbS + Fe = FeS + Pb$.

Das so dargestellte Blei („Werkblei") enthält zahlreiche Verunreinigungen, von denen es durch umständliche Prozesse befreit wird.

Das Blei ist ein sehr weiches Metall von bläulichweißer Farbe. F. 327°, Kp. 1520°. Spec. G. 11,34. Es besitzt auf frischer Schnittfläche hohen Glanz, wird aber an der Luft schnell (durch Oxydbildung) matt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Bleioxyd.

Alle Bleiverbindungen sind sehr giftig. Arbeiter, die viel mit Blei zu tun haben (Maler, Schriftsetzer), leiden oft an chronischen Bleivergiftungen, die sich in Koliken (Bleikolik), Gicht und Lähmungen äußern.

In reinem Wasser ist Blei etwas löslich, in gewöhnlichem, kohlensäurehaltigem Wasser bedeckt es sich sehr bald mit einer Schicht von unlöslichem Carbonat und wird nun nicht weiter angegriffen. Nur wenn das Wasser viel Kohlensäure enthält, ist auch das Carbonat etwas löslich. Dies Verhalten ist für die Hygiene von großer Bedeutung, da Blei sehr viel zu Wasserleitungsröhren verwendet wird, und wenn es in Lösung geht, das Wasser vergiftet. Durch Salzsäure resp. Schwefelsäure wird Blei nur wenig angegriffen. Salpetersäure löst es leicht, ebenso schon schwache organische Säuren (Essig); deswegen ist die Verwendung des Bleies für alle Eß- und Trinkgefäße unzulässig.

Pb wird zu den meisten **Akkumulatoren** verwendet. In ca. 20 % ige Schwefelsäure hängen Bleiplatten ein, die sich mit einer Schicht von $PbSO_4$ beziehen. „Ladet" man nun den Akkumulator durch Stromzuführung, so bilden die nach der

Anode wandernden SO_4''-Ionen dort Blei(4)sulfat $Pb(SO_4)_2$, das durch Wasser in PbO_2 zerlegt wird, während H'-Ionen an der Kathode $PbSO_4$ zu Blei reduzieren. Schaltet man nun um, so besteht zwischen dem PbO_2 und der andern Elektrode eine Potentialdifferenz (2,04 Volt), die einen entgegengesetzten Strom erzeugt. Mit diesem Strom wandern Elektronen zur Kathode, der früheren Anode; die dort entladenen H'-Ionen reduzieren das PbO_2 zu PbO, das mit der Schwefelsäure $PbSO_4$ gibt, und SO_4'' geht zum Blei, um dort wieder Bleisulfat zu erzeugen. Das Entladen und Aufladen des Akkumulators läßt sich also durch folgende Gleichung darstellen, je nachdem man von links nach rechts (Entladung) oder von rechts nach links (Ladung) liest.

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

(reversibles Element § 61).

Legierungen: Eine Legierung aus gleichen Teilen Zinn und Blei schmilzt schon bei 186° und wird zum Löten verwendet (Schnellot, s. a. bei Zinn, § 143). Das Letternmetall besteht aus 60 % Pb, 25 % Antimon und 15 % Zinn, Flintenschrot enthält 0,2—0,3 % Arsen.

Das Blei ist meist zweiwertig, doch sind auch Abkömmlinge des vierwertigen Bleies bekannt.

§ 145. Blei(2)oxyd, Bleiglätte, PbO entsteht durch Erhitzen von Blei. Es zieht an der Luft Kohlensäure an und verseift beim Kochen die Fette, indem es fettsaures Blei bildet, das als Pflaster (Diachylonpflaster) in der Medizin verwendet wird.

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$. Aus Bleisalzen durch Kalilauge als weißer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkalien. teils kolloidal, teils zu Plumbiten [OPb(OH)]Na.

Blei(2)chlorid $PbCl_2$ wird aus Bleisalzlösungen durch Salzsäure gefällt. Ziemlich leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Bleijodid PbJ_2. Goldgelbe Blättchen. **Bleinitrat** $Pb(NO_3)_2$. Durch Auflösen von Blei in Salpetersäure. **Blei(2)sulfat** $PbSO_4$. Unlöslich in Wasser, leicht in Natronlauge. **Bleichromat** $PbCrO_4$ kommt als Rotbleierz in der Natur vor. Entsteht als rot-

gelber Niederschlag aus Bleinitrat und Kaliumchromat. Wird als Anstrichfarbe benutzt.

Bleicarbonat $PbCO_3$ kommt als Weißbleierz vor. Ein basisches Bleicarbonat ist das **Bleiweiß**, eine wichtige Malerfarbe.

Man stellt es jetzt dar, indem man Bleioxyd mit wenig Essigsäure und Wasser mischt und das entstandene basisch-essigsaure Blei durch Kohlensäure unter Druck zersetzt, wobei eine geringe Menge neutrales Bleiacetat immer wieder gebildet wird und so als Katalysator (§ 31) dient. Das Bleiweiß schwärzt sich an nicht reiner Luft unter Bildung von Schwefelblei und wird deshalb jetzt mehr und mehr durch Zinkweiß und Baryumsulfat verdrängt, ist aber doch wegen seiner hervorragenden Deckkraft nicht ganz zu ersetzen.

Bleisulfid PbS kommt als Bleiglanz vor. Es fällt aus Bleisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag.

Blei(4)oxyd, PbO_2 vom vierwertigen Blei, entsteht (s. o.) bei der Electrolyse von Bleisalzen an der Anode, in saurer Lösung, während in alkalischer Lösung, resp. beim Auflösen von PbO_2 in starken Alkalien die Salze der **Bleisäure** H_2PbO_3 entstehen.

Diese Plumbate leiten sich wie die Stannate meist von einer Aquosäure ab, so Kaliumplumbat $[Pb(OH)_6]K_2$, das dem zinnsauren Kalium analog ist.

Mennige, Minium, Pb_3O_4, aus Bleioxyd oder Bleiweiß bei 500°, kräftig rotes Pulver, als Malerfarbe und als Anstrich für Eisenkonstruktionen zum Rostschutz benutzt. Zerfällt durch Säuren in $PbO + PbO_2$. Es ist das Bleisalz der Orthobleisäure $Pb(OH)_4 = [PbO_4]Pb_2$.

Vom vierwertigen Blei sind ferner noch Chlorid und Sulfat bekannt, die beide durch Wasser zerfallen.

Nachweis: H_2S fällt schwarzes Schwefelblei, Schwefelsäure weißes Bleisulfat, das sich in Natronlauge löst.

Ein vom Blei chemisch nicht unterscheidbares Element, aber vom At.-Gew. 206, das Radioblei, entsteht als Endprodukt der radioaktiven Umwandlungen (§ 159) des Urans, sowie weitere Isotope aus Th usw.

§ 146. Wismut (Bismutum).

Bi; Atomgewicht 209.

Das Wismut, welches das letzte Glied der sonst metalloïden Stickstoffgruppe darstellt, zeigt seinen metallischen Charakter darin, daß es keine basenbildende Wasserstoffverbindung und eine sehr unbeständige Sauerstoffsäure bildet.

Vorkommen: Hauptsächlich, aber ziemlich spärlich, gediegen, Hauptlieferant Bolivia. Dann als Wismutocker Bi_2O_3 und Wismutglanz Bi_2S_3; ferner in manchen Erzen.

Darstellung: Das Schwefelwismut wird geröstet und das entstehende Wismutoxyd durch Kohle reduziert.

Eigenschaften: Rötlich-weißes Metall. Spez. G. 9,78. Spröde, leicht pulverisierbar. Schmilzt bei 270°. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft. Unlöslich in Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich. Seine Salze werden durch viel Wasser zersetzt.

Die Legierungen des Wismuts zeichnen sich durch leichte Schmelzbarkeit aus; *Roses* Metall (Sn, Pb, Bi) bei 94°; *Wood*sches Metall (4 Bi, 1 Cd, 1 Sn, 2 Pb) bei 60,5°.

Wismutchlorid $BiCl_3$ aus Wismut und Chlor, durch Wasser nur z. T. hydrolytisch zerlegt, in [BiO]Cl, Bismutylchlorid.

Wismutoxyd Bi_2O_3, in der Natur als Wismutocker. Durch Verbrennung von Wismut. Gelbes Pulver. Das Hydrat $Bi(OH)_3$ aus Salzlösungen durch KOH. Weißer Niederschlag.

Wismutsäure $HBiO_3$. Das K-Salz entsteht aus einer Aufschwemmung von Bi-Hydrat in KOH durch Chlor als rotes Salz. Daraus mit HNO_3 die ebenfalls rote Säure.

Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$. Durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure. Wasser fällt basisches Nitrat als käsigen, weißen Niederschlag $[BiO]NO_3$ (*Bismutum subnitricum*), der in der Medizin als leicht adstringierendes Mittel verwendet wird.

Wismutsulfid Bi_2S_3 fällt aus Wismutsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag.

Verwendung: Die unlöslichen basischen Salze zu Schminken und zum Teil, z. B. das Nitrat, in der Medizin als leichtes Antisepticum. Eine Reihe komplizierter organischer Wismutsalze

wird in der Medizin als verhältnismäßig geruchloser Ersatz für Jodoform gebraucht (Dermatol u. a.) sowie als chemotherapeutische Mittel gegen Syphilis.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

§ 147. Diese Elemente, die der sechsten Gruppe des periodischen Systems angehören, stehen in ähnlicher Beziehung zur Schwefelgruppe, wie das Mangan zu den Halogenen, d. h. diese Ähnlichkeit zeigt sich nur in den höheren Sauerstoffverbindungen, die der Schwefelsäure verwandt sind; dagegen zeigt das Chrom in seinen niederen Oxydationsstufen und als Metall nahe Verwandtschaft zur Eisengruppe; die übrigen schließen sich dann etwas weniger nahe an das Eisen an. Das Uran steht ganz isoliert da. Beim Mo und W tritt die ja bei allen Schwermetallen mit kleinem Atomvolumen zu findende Neigung zu Komplexverbindungen dominierend hervor und bringt höchst verwickelte Bildungen hervor, auf die wir noch mit einigen Worten zurückkommen.

Chrom.

Cr; Atomgewicht 52.

Findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein ($Cr_2O_3 \cdot FeO$). Ferner als chromsaures Blei: Chrombleierz.

Das Chrom erhält man durch Reduktion mit Aluminiumpulver (§ 138) als ein dem Eisen ähnliches, sehr hartes und schwer schmelzbares Metall, F. 1540°, das sich leicht in (warmer) Salzsäure und Schwefelsäure, nicht in Salpetersäure löst (Passivität, vgl. bei Eisen). Es bildet drei Reihen von Verbindungen:

Chromoverbindungen (zweiwertig) von CrO,

Chromiverbindungen (dreiwertig) von Cr_2O_3,

Chromsäure H_2CrO_4 mit dem komplexen Anion $[CrO_4]''$.

Die Chrom(2)verbindungen sind sehr unbeständig und gehen leicht in die Oxydverbindungen über.

Oxydverbindungen.

Chrom(3)oxyd Cr_2O_3. Grünes, amorphes Pulver, in Säuren unlöslich. Färbt Glasflüsse grün.

Chromihydroxyd $Cr(OH)_3$ aus Chromoxydsalzen durch Ammoniak als blaugrauer Niederschlag.

Das Chromoxyd ist wie das Aluminiumoxyd eine schwache Base, die nur mit starken Säuren Salze bildet, z. B. Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3$; andererseits bindet es sich auch an starke Basen, bildet also als Säure Salze, die den Aluminaten entsprechen. Das Chromoxydsulfat bildet auch, wie das Aluminiumsulfat, mit Kaliumsulfat einen Alaun, den Chromalaun: $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$. Alle Chromsalze dienen wegen ihrer starken hydrolyt. Dissoz. als Beizen (§ 140).

Chrom(3)chlorid $CrCl_3$. Aus Chrom durch Glühen im Chlorstrom. Unzersetzt flüchtig (wie $FeCl_3$). Bildet sehr interessante Komplexsalze, u. a. mit Wasser, z. B. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, in dem 3 Cl-Anionen vorhanden sind, und andere, in denen das Cl im Komplex fest verankert ist, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$ usw., ferner mit NH_3 Amminosalze, z. B. $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl_3$ (§ 148).

Chrom(6)oxyd CrO_3, Chromsäureanhydrid, entsteht aus Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ und konz. Schwefelsäure in roten, langen Nadeln, die sehr heftig oxydierend wirken und in der Medizin als Ätzmittel verwendet werden (*Acidum chromicum*). Es gibt bei ca. 250° Sauerstoff ab und geht in Chromoxyd über.

Chromsäure. Die Chromsäure, $H_2[CrO_4]$, entspricht in ihren Salzen völlig der Schwefelsäure, ist nur in wässeriger Lösung beständig, zerfällt sonst sofort in $CrO_3 + H_2O$. Die Salze sind normal dissoziert nach dem Anion $[CrO_4]''$.

Kaliumchromat, K_2CrO_4, gelbes chromsaures Kalium, resp. Natriumchromat entstehen durch Schmelzen von Chromeisenstein mit Pottasche oder Soda an der Luft. Gelbe rhombische Kristalle.

Mit Säuren geht es in **Kaliumbichromat,** rotes chromsaures Kalium $K_2Cr_2O_7$ über. Große, rote Kristalle. Es verhält sich zum normalen Kaliumchromat wie Pyroschwefelsäure zur Schwefelsäure, ist also eine Chromsäure, in deren Komplex ein O durch CrO_4 ersetzt ist: $[(CrO_4)CrO_3]H_2$.

Chromate werden durch Gelatine nur bei Licht reduziert, die Chromgelatine also durch Belichtung unlöslich. Anwendung in der photomechanischen Industrie (Dreifarbendrucke usw.).

Wie die Schwefelsäure bildet auch die Chromsäure Chlorverbindungen, indem ein oder zwei O des Komplexes ersetzt werden. $[ClCrO_3]H$ ist die einbasische Chlorochromsäure, $[Cl_2CrO_2]$ das nicht mehr dissoziierende Chromylchlorid, eine blutrote, leicht Chlor abgebende Flüssigkeit.

Nachweis: Alle Chromverbindungen sind lebhaft gefärbt. Die Chromoxydverbindungen geben mit Salpeter die Schmelze der Chromate. Die angesäuerten Lösungen der Chromate werden durch etwas Wasserstoffperoxyd schön blau gefärbt (Perchromsäure). Diese Färbung läßt sich mit Äther ausziehen.

Verwendung: Als Zusatz zu Stahl, um ihn besonders widerstandsfähig zu machen (Chromnickelstahl). Ferrochrom wird durch direkte Reduktion des Chromeisensteins mit Kohle erhalten. — Chromalaun als sehr wichtige Beize in der Färberei, Chromate zur Chromgerbung des Leders. — Als Oxydationsmittel bei Herstellung von Alizarin, Anilinschwarz u. ä. — Bleichromat, $PbCrO_4$ als Farbe: Chromgelb (s. § 145), ebenso andere Chromate (Zink, Baryum usw.) Auch Cr_2O_3 dient als schöne grüne Farbe.

§ 148. **Molybdän.** Mo; Atomgewicht 96.

In der Natur als Molybdänglanz MoS_2. Das Molybdän hat eine außerordentlich wechselnde Valenz. Es kann zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- bis achtwertig sein. Am wichtigsten ist das

Molybdän(6)oxyd MoO_3, das Anhydrid der **Molybdänsäure** $H_2[MoO_4]$, die der Schwefelsäure analog ist. Molybdänsäure neigt besonders zur Ausbildung sehr komplizierter Verbindungen, von denen die Phosphormolybdänsäure genannt sei. Ebenso verhält sich Wolfram (s. u.). Beide und Uran bilden auch ein Pentachlorid.

Wolfram. W; Atomgewicht 184.

In der Natur in Form wolframsaurer Salze. Wolframit (Fe, Mn-Salz), Scheelit (Ca-Salz) usw.

Silberweißes Metall. F. gegen 3000°, (der höchste aller Metalle). Es erscheint zwei-, vier-, fünf- und sechswertig.

Wolfram(6)oxyd WO_3, das sowohl die der Schwefelsäure entsprechende Säure $H_2[WO_4]$, als auch kompliziortere bildet.

Wolfram wird zur Erzielung großer Härte dem Stahl zugesetzt (Wolframstahl). Zur Herstellung von Wolframfäden der Metallfaden-Glühlampen wird Wolfram in großer Menge verarbeitet. Kaliummetawolframat dient zum Imprägnieren verbrennlicher Gegenstände. Das Carbid (Volomit) als überaus hartes Material.

Komplexe Säuren. Es seien an dieser Stelle einige wenige Worte über diese für die Schwermetalle so charakteristischen Säuren gebracht, die nur nach der *Werner*schen Theorie zu ordnen sind. Es handelt sich darum, daß an sich bereits nach der normalen Valenzzahl gebundene Gruppen sich an einen bestehenden Komplex anlagern oder einlagern, bis das metallische Zentralatom soviel Gruppen um sich geschart hat, daß die Koordinationszahl, meist 4 oder 6, erreicht ist. Was dann im Komplex keinen Platz mehr hat, geht in die „zweite Sphäre" loserer Bindung an das Zentralatom, tritt als Ion auf, während der Komplex das andere Ion bildet.

Die Aquosalze haben wir bereits beim Zinn und Chrom erwähnt, hier lagert sich Wasser ein, z. B. $CrCl_3 + 6H_2O \rightarrow [Cr(OH_2)_6]Cl_3$ oder $SnO_2 + 4H_2O \rightarrow [Sn(OH)_6]H_2$. Ferner gibt es z. B. Ammoniakate, bei denen sich NH_3 in $CrCl_3$ an das Zentralatom Cr mit der Koord. Z. 6 einlagert, wie z. B. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ oder $[ClCr(NH_3)_5]Cl_2$, bei denen drei resp. zwei Chlor als Anionen abgedrängt werden (vgl. bei Platin § 157).

Hier interessieren uns die komplexen Säuren. Es tritt z. B. in den Komplex $[CrO_4]H_2$ anstatt O : Cl oder CrO_4 ein, dann entsteht $[ClCrO_3]H_2$ oder $[(CrO_4)CrO_3]H_2$.

Oder es lagert sich HCl an Metallchloride an:

oder: $SnCl_4 + 2HCl = [SnCl_6]H_2$ (Chlorozinnsäure)
$SiF_4 + 2HF = [SiF_6]H_2$ (Fluorokieselsäure).

Komplizierter wird die Sache, wenn Reste anderer Metalle eintreten, so kann z. B. ein oder mehrere O der Phosphorsäure durch (WO_4) usw. ersetzt werden, wie z. B.:

$$[PO_4]H_3 \rightarrow [(WO_3)PO_3]H_3 \text{ (Phosphorwolframsäure)},$$

weiter kann aber in das WO_3 nochmals an Stelle eines O (WO_4) eintreten, so daß sich (W_2O_7) einlagert, und endlich

können durch An- und Einlagerung von Wasser Gebilde wie $[PO_6]H_7$, und daraus durch Ersatz von O durch z. B. (W_2O_7) Gebilde höchster Kompliziertheit wie $[P(W_2O_7)_6]H_7$ u. ä. entstehen.

§ 149. **Uran.** U; Atomgewicht 238,2.

Vorkommen: Pechblende oder Uranpecherz (Uraninit) besteht zu 75—85 % aus Urandioxyd, UO_2 und Urantrioxyd UO_3. In Joachimsthal in Böhmen und in Marienberg und Schneeberg in Sachsen. Carnotit (Ka-U-Vanadat) in Colorado.

Darstellung: Aus UCl_4 durch Na, oder durch Elektrolyse.

Eigenschaften: Silberweiß, sp. G. 18,7. F. ca. 1500°. Oxydiert sich bei 170° an der Luft.

Es bildet als vierwertiges Element Oxydulverbindungen und als sechswertiges Oxydverbindungen, z. B. mit Fluor. Oder es reagiert das zweiwertige $[UO_2]$ als komplexes Kation, das man Uranyl nennt. $[UO_2]Cl_2$ Uranylchlorid.

UO_3 Uran(6)oxyd ist das Anhydrid einer Uransäure H_2UO_4. Die Uransalze fluoreszieren stark und sind sehr giftig (Nierengift).

Verwendung: Uran und Urancarbid als Katalysatoren z. B. bei der *Haber*schen Ammoniaksynthese (§ 88). Uranoxyd färbt Glas schön grüngelb (Uranglas).

Uran ist das erste Glied der wichtigsten Reihe der Radio-Elemente (§ 159), seine Erze die Ausgangsstoffe für die Radiumgewinnung (§ 127).

Metalle der Eisengruppe.

§ 150. Es handelt sich hier in der Hauptsache um die drei sehr nahe verwandten Metalle Eisen, Nickel und Kobalt. Sie bilden wegen ihrer sehr nahe zusammenliegenden Atomgewichte eine Untergruppe für sich in der 8. Gruppe des Systems. Für diese Elemente ist neben weitgehender chemischer Ähnlichkeit der Verbindungen vor allem die Eigenschaft des Magnetismus charakteristisch, die sonst nicht vorkommt. Nur das dem Eisen auch sonst nahestehende Mangan zeigt in Legierungen, nicht für sich diese Eigenschaft. Das Mangan ist als

Metall und in Verbindungen dem Chrom und Eisen ähnlich. Es sei als zur Eisengruppe zugehörig, aber in der 7. Gruppe des periodischen Systems, hier zuerst besprochen.

Mangan.

Mn; Atomgewicht 55.

Das Mangan, das nach seiner Stellung im periodischen System den Halogenen nahesteht, zeigt diese Ähnlichkeit nur in seiner höchsten Oxydationsstufe, dem komplexen Anion $[MnO_4]'$: Übermangansäure $H[MnO_4]$ ist der Perchlorsäure $H[ClO_4]$ ähnlich; sonst steht es namentlich dem Eisen sehr nahe, mit dem es häufig verbunden auftritt.

Vorkommen: Es findet sich gediegen nur in Meteorsteinen. Sonst hauptsächlich als Braunstein (Pyrolusit) MnO_2, Manganit $Mn_2O_3 + H_2O$ usw. (Kaukasus, ferner Indien, Brasilien, in Deutschland nicht reichlich).

Darstellung: Man stellt es aus den Oxyden durch Al dar.

Eigenschaften: Es ist ein dem Eisen sehr ähnliches hartes Metall, das in Säuren leicht löslich ist. F. 1245°. Sp. G. 7,4. Die Legierungen, besonders mit Cu und Bor, sind stark magnetisch.

Es bildet drei Reihen von Normalvalenz-Verbindungen: Manganosalze von MnO (zweiwertig), Manganisalze von Mn_2O_3 (dreiwertig), Mangan(4)oxyd MnO_2; ferner die komplexen Ionen $[MnO_4]''$ und $[MnO_4]'$.

Manganoverbindungen.

Mangan(2)oxyd MnO. Grünliches Pulver. **Mangan(2)hydroxyd** $Mn(OH)_2$ aus den Salzen durch Kalilauge. Ziemlich starke Base.

Mangan(2)chlorid $MnCl_2$ } durch Auflösen von Mangan in
Mangan(2)sulfat $MnSO_4$ } Salzsäure resp. Schwefelsäure.

Mangan(2)sulfid MnS. Fleischfarbener Niederschlag, fällt durch Schwefelammonium aus Manganolösungen.

Manganiverbindungen.

Mangan(3)oxyd Mn_2O_3 kommt als Braunit in der Natur vor. Die Salze, z. B. das Sulfat, sind wenig beständig.

Manganoxyduloxyd Mn_3O_4, durch Erhitzen von Mn_2O_3 an der Luft, kommt als Hausmannit vor. Es ist ein Manganmanganit $[MnO_2]_2Mn$ (s. u.).

Mangan(4)oxyd MnO_2, **Braunstein**, ist ein brauner Körper, der beim Erhitzen und mit Säuren Sauerstoff entwickelt und daher mit Salzsäure Chlor ergibt (§ 68).

Der häufige Name Mangansuperoxyd ist falsch, es ist kein Peroxyd mit der —O—O—-Bindung des H_2O_2, sondern ein ganz normales Oxyd des vierwertigen Mn. Es bildet als vierwertige Base Salze, ferner unscharf definierte Salze als Säure, die Manganite der Formel $MnO_2 \cdot Me^{II}$, die aber wohl nur kolloide Adsorbate, keine wahren Komplexsalze sind.

Der Braunstein wird nach der Chlorbereitung nach dem *Weldon*-Verfahren regeneriert. Die rückbleibende saure $MnCl_2$-Lauge wird mit überschüssigem Kalk in einem hohen Zylinder mit Preßluft behandelt. Dabei fällt ein schwarzer Schlamm (*Weldon*-Schlamm), aus Calciummanganiten bestehend, der gerade wie Braunstein zur Chlorbereitung dienen kann. Braunstein wird ferner als Elektrode für Trockenelemente und zum Bleichen von Glasflüssen (oxydierende Wirkung) verwendet.

Schmelzt man Braunstein mit Kaliumchlorat oder Salpeter, so entsteht eine grüne Schmelze, aus der man grüne Kristalle von **mangansaurem Kali** $K_2[MnO_4]$ erhalten kann.

Wenn man das Salz in Wasser löst oder schneller bei Einwirkung von Chlor oder Säuren geht das zweiwertige Anion MnO_4'' in ein einwertiges Anion MnO_4' über, es entsteht:

Übermangansaures Kali, Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, das aus der Lösung in grünlich schillernden, schwarzroten Prismen kristallisiert.

Es löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer tiefvioletten Flüssigkeit. Wird als kräftiges Antiseptikum und fäulniswidriges Mittel vielfach angewendet, ebenso das Ca-Salz, z. B. für Trinkwasser.

Die freie Säure entsteht aus Manganosulfat durch Oxydation, nur in wäss. Lös. beständig. Der Säure entspricht das Manganheptoxyd Mn_2O_7. Dies ist aus dem Kaliumpermanganat durch abgekühlte konz. Schwefelsäure als ölige Flüssigkeit erhältlich, die äußerst energisch oxydierend wirkt.

Nachweis: Alle Manganverbindungen geben mit Salpeter eine grüne Manganat-Schmelze (s. o.).

Zur Mangangruppe gehören die beiden neuentdeckten Elemente Masurium (Ma) und Rhenium (Re) mit $Z = 43$ und 75. Sie finden sich in Platinerzen, sowie Erzen der Tantal-Niobgruppe.

§ 151. Eisen (Ferrum).

Fe; Atomgewicht 56.

Vorkommen: Gediegen sehr selten, z.B. in Meteoren. Die Erze sind weit verbreitet, die wichtigsten sind:

Magneteisenstein Fe_3O_4; Roteisenstein (Hämatit) Fe_2O_3; Spateisenstein $FeCO_3$; Pyrit (Eisenkies) FeS_2. Der Brauneisenstein (Raseneisenstein, Minette) ist ein unreines phosphorhaltiges Eisenoxydhydrat. Deutschland war bis jetzt zwar reich an Eisenerzen, erzeugte aber doch für unsere gewaltige Industrie nicht genug. Wir führten etwa $^2/_5$ ein, und zwar aus Schweden, Spanien, Luxemburg. Nach dem Verlust der reichen Erzlager Lothringens sind wir zu etwa $^3/_4$ auf die Einfuhr angewiesen. Die Weltproduktion an Roheisen betrug 1925: 88 Mill. Tonnen im Werte von 15 Milliarden Mark.

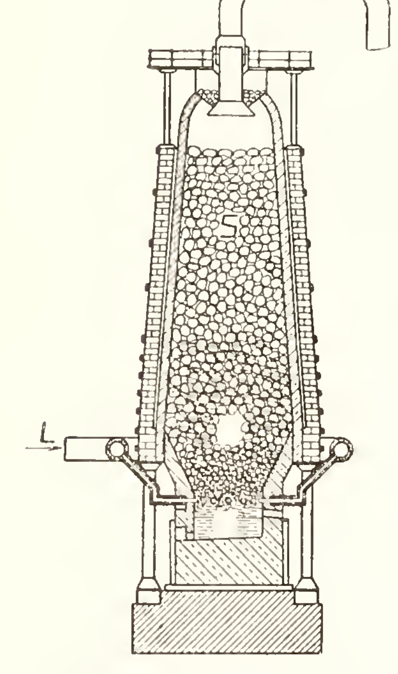
Das Eisen ist ferner ein Bestandteil des roten Blutfarbstoffes, Hämoglobin, der den Transport des Sauerstoffes zu den Geweben vermittelt. Er oxydiert sich in den Lungen und gibt seinen Sauerstoff an die Gewebe ab. Dabei spielt das Eisen die Hauptrolle, indem es in Peroxydbindung übergeht. In ähnlicher Weise vermittelt aber Fe in komplexer organischer Bindung auch die Oxydation der Zellstoffe im biologischen Abbau *(O. Warburg)*. (Näheres siehe in meinem Grundriß der Biochemie 5. Aufl. 1925.)

Darstellung: Chemisch reines Eisen erhält man aus Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisen durch Wasserstoff; so gut wie rein durch Elektrolyse.

Chemisch reines Eisen ist ein ziemlich weiches, siberweißes Metall. Spez. G. 7,86. F. 1528. Kp. bei 10 mm Druck 2200°.

Eisen löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure. Dagegen wird es von konz. Schwefels. und Salpeters. nicht angegriffen (Passivität des Eisens), was für die Technik von größter Wichtigkeit ist. Es beruht wahrscheinlich auf einem feinen Überzug von Fe_3O_4 (s. u.). Gußeisen mit etwa 15 % Siliciumgehalt wird auch von den verdünnten Säuren nicht angegriffen; HCl greift auch diese besonders präparierten Eisensorten, wenn auch nicht sehr erheblich, an.

Es oxydiert sich an feuchter Luft zu Eisenoxydhydrat: es rostet. Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit dem sog. Hammerschlag Fe_3O_4.



Schema eines Hochofens.

Eisen läßt sich magnetisieren, doch behält nur der Stahl den Magnetismus längere Zeit bei. Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es zweiwertig (Ferro-) und dreiwertig (Ferriverbindungen) auftritt.

Die Darstellung des in der Technik verwendeten Eisens, das vor allem Kohlenstoff, ferner aber auch Schwefel, Phosphor, Silicium, Mangan usw. enthält, geschieht im sogenannten **Hochofenprozeß.**

Dieser beruht auf der Reduktion von sauerstoffhaltigen Eisenerzen durch Kohlenstoff. Der Hochofen, der ununterbrochen in Brand gehalten werden muß, ist ein konischer, aus feuerfestem Material gebauter Turm, der so beschickt wird, daß man abwechselnd eine Schicht Koks und eine Schicht Erze einfüllt. Zur Beförderung des Schmelzens setzt man kalk- und kieselhaltige Substanzen zu. Die Kohle verbrennt zu Kohlenoxyd, das in den mittleren Schichten — oberhalb 685 °C — die Eisenerze reduziert und in CO_2 übergeht. Die endgültige Reduktion — Rest des FeO, ferner Oxyde

von Mn, P, Si — geschieht in den tiefsten Teilen durch die weißglühende Kohle direkt. Während von oben immer neue Schichten nachgeschickt werden, wird unten von Zeit zu Zeit das reduzierte Eisen abgelassen. Es stellt das sogenannte **Roheisen** dar.

Der Hochofenprozeß liefert stets beträchtliche Mengen noch unzersetzten Kohlenoxyds, da die Reaktion $CO + O \leftrightarrows CO_2$ ein deutliches Gleichgewicht besitzt (§§ 29, 103). Es bedeutet dies einen Verlust, da das CO das wertvollste Reduktionsmittel darstellt; es läßt sich aber trotz Herbeiführung der natürlich sehr eingehend studierten besten Bedingungen nicht ändern, da die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Eisenoxyden, Fe, C, CO, CO_2 nicht sehr günstig liegen. Andererseits ist auch das entweichende CO noch wertvoll, da es als Heizgas benutzt werden kann. Dies geschieht heute in modernen Betrieben im größten Maßstabe, da ein Hochofen ca. 100000 m^3 Heizgas pro Tag liefern kann.

§ 151a. Eigenschaften: Roheisen enthält 2,3 bis 5 % Kohlenstoff, außerdem stets Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan und Spuren anderer Metalle. Es erweicht nicht vor dem Schmelzen, ist spröde, läßt sich also nicht schmieden.

Man unterscheidet als Hauptgruppen in der Technik Roheisen mit mehr als 1,7 % C, und schmiedbares Eisen mit weniger als 1,7 % C. Der Punkt 1,7 C ist ein scharfer und entscheidend wichtiger Wendepunkt im inneren Gefüge des Eisens. Unter den Roheisen unterscheidet man weiter:

Graues Roheisen: enthält den Kohlenstoff in Form von Graphit, und reichlich Si (weil eben dieses das C aus der Carbidverbindung verdrängt). F. ca. 1200°. Es wird als **Gußeisen** verwendet.

Weißes Roheisen, bei geringem Si-, aber hohem Mangangehalt (Spiegeleisen): enthält wenig Graphit, sondern den Kohlenstoff hauptsächlich als Carbid. F. ca. 1100°. Es dient nur zur Weiterverarbeitung, da es sehr hart und auch zum Gießen weniger geeignet ist.

Durch Entziehung eines Teiles des Kohlenstoffs gewinnt man schmiedbares Eisen. Es erweicht

vor dem Schmelzen, ist also schmiedbar und schweißbar. Man unterscheidet dabei wieder Schweißeisen (Schweißstahl) in ungeschmolzenem, teigigem Zustande erzeugt, und Flußeisen (Flußstahl) in flüssigem Zustande erzeugt.

Stahl ist definitionsgemäß nicht mehr wie früher ein Eisen von bestimmtem C-Gehalt, sondern — da wir jetzt auch andere Bedingungen der Härte kennen — nur mehr bestimmter Härte und Zähigkeit (über 50 kg Festigkeit für 1 qmm Querschnitt).

Der Stahl zeichnet sich durch seine große Elastizität, sowie dadurch aus, daß er härtbar ist. Wenn man ein glühendes Stück Stahl in kaltes Wasser taucht, wird es wesentlich härter. Er kann so glashart gemacht werden. Er schmilzt bei ca. 1400°.

Beim Erwärmen nimmt er durch oberflächliche Oxydation verschiedene Färbungen an, die beim Erkalten verbleiben. Das willkürliche Hervorrufen dieser Farbentöne nennt man Anlassen des Stahls.

Demgegenüber ist **Schmiedeeisen** im engeren Sinne ein weiches, hochschmelzendes, wenig C enthaltendes Eisen.

Der Stahl, der meist in seinem Kohlenstoffgehalt zwischen dem Roheisen und Schmiedeeisen steht, kann entweder aus dem Roheisen durch teilweise Entkohlung oder aus dem Schmiedeeisen durch Zuführung von Kohle dargestellt werden. Letzteres geschieht im Großbetriebe durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit den Abfällen von Schmiedeeisen, oder auch direkt mit reinen oxydischen Erzen (*Siemens-Martin*-Verfahren). Auf demselben Prinzip beruht die Darstellung des Zementstahls. Eisenstäbe werden in Kohlenpulver längere Zeit bei Rotglut erhitzt, bis sie durch Aufnahme von Kohle in Stahl übergegangen sind.

Die Entkohlung des Roheisens, die je nach ihrer Intensität zu Schmiedeeisen oder Stahl führt, geschieht heute fast nur noch mittels des **Bessemerprozesses**.

Das flüssige Roheisen wird in eine große Retorte, den Konvertor, auch Bessemerbirne genannt, gebracht und dann Luft durchgepreßt. Dadurch verbrennt zuerst Silicium zu SiO_2, dann Mangan und C, zuletzt das Eisen.

Durch Beobachtung der Flamme und Probeentnahme wird der Prozeß reguliert und zur richtigen Zeit unterbrochen, je nachdem man Stahl (Flußstahl) oder Schmiedeeisen (Flußeisen) erzeugen will.

Während der Bessemerprozeß früher nur fast phosphorfreies Roheisen verarbeiten konnte, gestattet die Ausfütterung des Konvertors mit gebranntem Dolomit (Calcium- und Magnesiumcarbonat), der die entstehende Phosphorsäure sofort bindet, auch die Verarbeitung phosphorhaltigen Roheisens (Basischer Prozeß, *Thomas*prozeß). Als sehr wertvolles Nebenprodukt entsteht dabei die den ganzen Phosphor enthaltende Thomasschlacke, ein vorzügliches Düngemittel (§ 97), da sie auch Kalk enthält.

Man „frischt" jetzt meist direkt auf Flußeisen und setzt sofort nachher manganreiches Roheisen (Spiegeleisen oder Ferromangan) zu, um Stahl zu erhalten. Neuerdings wird Stahl auch auf elektrischem Wege (Elektrostahl) gewonnen, indem man die Schmelzung im Widerstandsofen vornimmt.

Härtbares Eisen, das also dem Stahl ähnlich ist (Edelstahle), entsteht aus dem Schmiedeeisen auch durch Zusatz von Mangan, Wolfram, Chrom, Nickel usw. Sie finden heute ausgedehnte Anwendung für Spezialzwecke, namentlich wo besondere Festigkeit verlangt wird, oder Festigkeit bei höheren Temperaturen (Panzerplatten, Achsen, Dampfturbinen, Werkzeuge).

§ 152. Ferroverbindungen.

Die Ferroverbindungen sind relativ unbeständig und gehen an feuchter Luft in Ferriverbindungen über.

Ferrochlorid, $FeCl_2$, durch Auflösen von Eisen in Salzsäure, bildet wasserfrei weiße, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Als Hydrat kristallisiert es in grünen Prismen.

Eisen(2)oxyd FeO. Schwarzes Pulver. **Ferrohydroxyd** $Fe(OH)_2$ aus Eisenoxydulsalzen und Kalilauge als weißer Niederschlag, der sich sehr schnell oxydiert.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Aus Eisen und Schwefelsäure. Große grüne Prismen. Verwittern an der Luft und oyxdieren sich gleichzeitig.

Ferrocarbonat $FeCO_3$ kommt als Spateisenstein in der Natur vor, sowie als Bicarbonat in vielen natürlichen Wässern (Stahlquellen). Aus der Zersetzung dieses Salzes durch hydrolytische Dissoziation sind die eisenhaltigen Erden (Raseneisenstein, Lehm) entstanden.

Schwefeleisen, Ferrosulfid, FeS durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Eisen. Dunkelgraue Masse, gibt mit Salzsäure H_2S.

Ferroverbindungen bedingen den Eisengehalt des Wassers. Man entfernt sie durch Lüften oder Ozonisieren, wobei unlösliches Ferrihydroxyd ausfällt; oder durch Permutit (§ 140).

§ 153. Ferriverbindungen.

Ferrichlorid, Eisen(3)chlorid (*Ferrum sesquichloratum*). $FeCl_3$, aus Eisenchlorür $FeCl_2$ und Chlor. Kristallisiert mit 6 H_2O als gelbbraune, zerfließliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Wasserfrei aus Eisen und Chlor als rote Tafeln, die bei 280° flüchtig sind. In der Medizin als Blutstillungsmittel verwendet.

Ferrioxyd, Eisen(3)oxyd, Fe_2O_3 kommt als Roteisenstein (Haematit) in der Natur vor. Rotes, hartes Pulver, das als „Polierrot" und zu Malerfarben benutzt wird. Es wird auch zur Denaturierung des Kochsalzes verwendet (Viehsalz, Staßfurter Salz).

Eisen(3)hydroxyd $Fe(OH)_3$ fällt aus Eisenoxydsalzlösungen als tiefbraune gallertartige Masse, kommt in unreinem Zustande als Brauneisenstein und im Lehm vor. Geht leicht in kolloidale Lösung über (§ 108).

Hat amphoteren Charakter und bildet als Säure Salze, die Ferrite, z. B. **Ferriferrooxyd, Eisenoxyduloxyd** $Fe_3O_4 = [FeO_2]_2Fe$ kommt als Magneteisenstein in schwarzen Kristallen in der Natur (Schweden, Ural) vor; es hat magnetische Eigenschaften. Sehr beständig gegen Säuren.

Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ braunes Pulver. Entsteht aus Eisenvitriol bei Luftzutritt. Mit Alkalisulfaten bildet es den Eisenalaun, z. B. $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (vgl. Alaune § 140).

Eisen(4)sulfid FeS_2 kommt als Schwefelkies (Pyrit, Mar-

kasit) in der Natur vor. Sehr wichtige Mineralien zur Gewinnung von SO_2 und nach der Abröstung als Eisenerze.

Kaliumferrat $K_2[FeO_4]$ bildet sich beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter in roten Prismen; die freie Säure zerfällt sofort beim Entstehen.

Eisencarbonyl $Fe(CO)_5$ wird aus den Grundstoffen Fe + CO im großen hergestellt und als Antiklopfmittel für Benzinmotore verwendet.

Die Cyanverbindungen des Eisens, das gelbe Blutlaugensalz, Kaliumferrocyanid $K_4[Fe(CN)_6]$ und das rote, Kaliumferricyanid $K_3[Fe(CN)_6]$, werden in der organischen Chemie abgehandelt (s. d.).

Nachweis: Die Ferroverbindungen geben mit rotem, die Ferriverbindungen mit gelbem Blutlaugensalz blaue Niederschläge (*Turnbull's* bzw. Berliner Blau). Rhodankalium färbt Ferrisalzlösungen blutrot.

§ 154. Nickel.

Ni; Atomgewicht 58, 68. Zweiwertig.

Es kommt als Arsen-Nickel NiAs und in Neu-Kaledonien als Garnierit (Silicat) vor, fast stets mit Kobalt und Eisen vergesellschaftet, so in den kanadischen Magnetkiesen, in Südafrika als oxydische Fe-Ni-Erze. Deutschland lieferte 1911 den fünften Teil der Weltproduktion, doch fast ausschließlich aus fremden Erzen. Die Verhüttung ist meist sehr kompliziert, geht z. T. über das Carbonyl (s. u.).

Es ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, unveränderlich an der Luft; ist in Salzsäure und Schwefelsäure schwer löslich, leicht dagegen in Salpetersäure.

Es bildet nur Salze des Oxyduls NiO, das Oxyd Ni_2O_3 selbst ist indessen auch bekannt. Durch seine Achtwertigkeit (in der CO-Verbindung s. u.) nähert es sich den in derselben Gruppe stehenden Platinmetallen.

Das Nickel wird seiner Beständigkeit und seines Glanzes wegen vielfach angewandt, z. B. zu Kochgefäßen usw. Ferner überzieht man eiserne oder kupferne Gegenstände ebenfalls

mit einer Nickelschicht, man vernickelt sie; meist auf galvanischem Wege. Der größte Teil aber wird zur Herstellung von Edelstahlen verwendet (s. u.).

Fein verteiltes Nickel ist neuerdings wichtig als Katalysator, z. B. bei der „Härtung" der Öle zu festen Fetten und Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid (s. Org. Ch.). Von Legierungen sind wichtig:

Das **Neusilber** oder Argentan, Alpaka, Alfenid, Packfong für Tisch- und Schmuckgeräte. Es besteht aus ca. 60% Kupfer, 20% Nickel und 20% Zink (§ 132). In der Elektrotechnik verschiedenartige Legierungen als Widerstandsdrähte: Nickelin, Rheostatin, Manganin, Konstantan u. ä. — Für Panzerplatten und schwere Geschosse dient der sehr harte Nickelstahl (3% Ni, 0,3—0,4% C). Invar (35,7% Nickel, 64,3% Stahl) dient wegen seines außerordentlich geringen Ausdehnungskoeffizienten zu Uhrpendeln, Meßbändern. Die Nickelmünzen bestehen aus ca 75% Cu und ca. 25% Ni.

Die Nickelsalze, wie z. B. $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ usw., sind grün gefärbt. Sie bieten kein weiteres Interesse. Zu erwähnen ist noch Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$. Entsteht aus Ni + CO bei 60°, ist sehr flüchtig und zersetzt sich bei 200° wieder (Darstellung von reinem Nickel, sog. *Mond*prozeß).

§ 155. Kobalt.

Co; Atomgewicht 58, 97. Zweiwertig.

Es kommt als Speiskobalt $CoAs_2$ und Glanzkobalt CoAsS vor. Das Metall erhält man aus dem Oxydul durch Kohle. Es ist dem Nickel sehr ähnlich, bildet vorwiegend Oxydulverbindungen, doch ist das Oxyd selbst bekannt.

Die Salze des Kobalts lösen sich mit rosenroter Farbe und entsprechen völlig denen des Nickels.

Kobalt(2)nitrat $Co(NO_3)_2$ und **Kobalt(2)chlorid** $CoCl_2$ kristallisieren beide mit $6H_2O$ in schwach roten Prismen. Die wasserfreien Salze sind blau. Man benutzt deshalb die Lösung der Salze zu Schriftzügen, die beim Trocknen verschwinden, beim Erwärmen (durch Wasserabgabe) blau werden (sympathetische Tinte).

Ein Kobaltkaliumsilicat ist die Smalte, die durch Schmelzen von Kobalterzen (Safflor) mit Pottasche und Quarzsand hergestellt und fein gepulvert als prächtiger blauer Farbstoff angewendet wird.

Kobalt hat eine große Neigung zu komplexen Verbindungen, wobei komplexe Kationen (§§ 39, 44) entstehen, z. B. $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$ (Kobaltiake, Näh. s. § 157).

Nachweis: Kobalt und Nickel geben in saurer Lösung mit H_2S keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak fällt schwarzes Schwefelmetall aus, das nun in HCl unlöslich ist. Zur Trennung von Co und Ni benutzt man z. B. die Eigenschaft der Co-Verbindungen, mit Kaliumnitrit einen gelben Niederschlag von Kobaltikaliumnitrit $[Co(NO_2)_6]K_3$ zu geben.

§ 156. Metalle der Platingruppe.

Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium.

Die Platinmetalle gehören zur achten Gruppe des periodischen Systems, zu der auch das Eisen gehört, und zeigen auch eine gewisse Analogie zu den Metallen der Eisengruppe. Man teilt sie in zwei Gruppen: die leichten Platinmetalle:

Ru 102 Rh 103 Pd 107,

die ein spez. G. von ca. 12 haben; und die schweren:

Os 191 Ir 193 Pt 195,

die ein spez. G. von ca. 22 besitzen. Doch gehören chemisch die untereinander stehenden zusammen.

Ruthenium und Osmium sind sehr schwer schmelzbar, an der Luft sehr veränderlich. Sie bilden Säuren, die sich vom Komplexion $[MeO_4]''$[1]) ableiten, also den Salzen der Eisensäure analog sind, und ferner, ebenso wie Eisen, Oxydulverbindungen MeO und Oxydverbindungen Me_2O_3.

Palladium und Platin sind relativ leichter schmelzbar, an der Luft sehr beständig, und ähneln chemisch dem

---

[1]) Me = Metall, also Ru oder Os usw. einzusetzen.

Kobalt, vor allem durch ihre große Neigung zu Komplexverbindungen. Sie bilden in ihren höheren Oxyden nicht so ausgeprägte Säuren.

Rhodium und Iridium stehen etwa in der Mitte zwischen den anderen Gruppen.

Die Platinmetalle finden sich stets gemeinschaftlich gediegen (Ural, Columbien, Transvaal), in den sogenannten Platinerzen, die meist noch Kupfer, Gold, Eisen usw. enthalten. Pd auch mit Gold in Brasilien.

Sie werden mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit in Königswasser getrennt.

Ruthenium. Ru; Atomgewicht 102.

Stahlgraues Metall, hart, löst sich schwierig in Königswasser. Bildet Chloride $RuCl_2$ und $RuCl_3$, sowie Oxyde Ru_2O_3 und RuO_2, gibt mit Ätzkali geschmolzen **rutheniumsaures Kalium** K_2RuO_4. Auch **überrutheniumsaures Kalium** $KRuO_4$, analog dem übermangansauren Kalium, ist bekannt, endlich das Tetroxyd, dem OsO_4 analog und ähnlich (s. u.).

Osmium. Os; Atomgewicht 191.

Schmilzt erst bei 2500°. Unlöslich selbst in Königswasser. Bildet ebenfalls Oxyde Os_2O_3 und OsO_2, und **osmiumsaures Kalium** K_2OsO_4.

Beim Glühen an der Luft geht es in OsO_4, **Osmium(8)oxyd**, sog. **Osmiumsäure** über. Farblose Prismen, die sich in Wasser lösen und heftig oxydierend wirken, indem sie dabei OsO_2 abscheiden. Es bildet in Wasser keine Ionen, geht durch Reduktion in alkalischer Lösung in Kaliumosmat $[OsO_4]K_2$ über. Die Lösung hat einen durchdringenden Geruch. Oxydiert Fette und färbt sich dabei durch Abscheidung von OsO_2 schwarz; wird deshalb in der mikroskopischen Technik angewendet (*Flemming*sche Lösung).

Rhodium, Iridium. Rh = 103, Ir = 193.

Sind etwas leichter schmelzbar als Osmium. Unlöslich in Königswasser. Bilden als zwei-, drei- und vierwertige Ele-

mente z. B. Chloride. Das Iridium wird für die Spitzen der Goldfedern und als Legierung mit Platin verwendet. Das Metall des Normalmeterstabes der „internationalen Maß- und Gewichtskommission“ in Paris besteht aus einer Legierung von 90 % Platin und 10 % Iridium.

Palladium. Pd; Atomgewicht 107.

Schmilzt bei 1550°. Löst sich leicht in heißer Salpetersäure und bei Luftzutritt, wenn auch schwer, in Salzsäure und Schwefelsäure. Es absorbiert in fein verteiltem Zustande (Pd-Mohr) sein neunhundertfaches Volumen Wasserstoff zu einer Legierung, die beim Erwärmen wieder zerfällt. In dieser Verbindung wirkt der Wasserstoff stark reduzierend, er ist „aktiviert“. Andererseits wirkt Pd dadurch auch oxydierend, daß es den Stoffen H_2 entzieht, sie „dehydriert“ *(Wieland)*.

Es bildet Verbindungen als zweiwertiges Metall vom Oxyd PdO und unbeständige Komplexverbindungen mit der Koordin. Zahl 6, z. B. $[PdCl_6]K_2$.

Palladiumchlorid $PdCl_2$ aus Palladium durch Auflösen in Königswasser, zerfließliche Masse.

Palladiumjodid PdJ_2, schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, das zum Nachweis von Jod dient.

Anwendung: Palladium dient zum Überziehen von Spiegeln und Skalen astronomischer Instrumente.

§ 157. Platin.

Pt; Atomgewicht 195,2.

Grauweißes Metall vom spez. G. 21,4. Sehr zähe, läßt sich zu dünnem Draht und Blech verarbeiten. Schmilzt bei 1755°. Fein verteiltes Platin, Platinschwamm oder Platinmohr, ist eine schwarze Masse, die viele Reaktionen, namentlich Oxydationen, katalysiert, z. B. die von SO_2. Ferner entzündet es Wasserstoff und Leuchtgas (Selbstzünder). Noch wirksamer ist das kolloidal gelöste Pt, das schon in minimaler Konzentration H_2O_2 zerlegt (Anorganisches Ferment, *Bredig*).

Infolge seiner ungemein großen Beständigkeit gegen alle chemischen Einflüsse ist Platin ein außerordentlich wertvolles Material zur Anfertigung von Schalen, Tiegeln, sowie von Präzisionsinstrumenten (Wagen, Gewichten usw.). Wird verwendet ferner in der Elektrotechnik (Kontakte), Zahntechnik und zum Fassen von Edelsteinen, ferner in der Elektrolyse zu Elektroden. Noch widerstandsfähiger ist seine Legierung mit Iridium. Alkalien greifen es in der Hitze an; ferner löst es sich in Königswasser. Es bildet ebenfalls Oxydulverbindungen und Oxydverbindungen. Pt bildet wegen seines sehr kleinen Atomvolums bei hoher Ladung keine Kationen mehr, neigt aber sehr stark zu Komplexverbindungen.

Platin(2)chlorid $PtCl_2$ durch Erhitzen von $PtCl_4$ auf 200°, gibt mit KOH das Hydroxydul $Pt(OH)_2$.

Platin(4)chlorid $PtCl_4$ aus Pt mit Chlor bei 300°.

Komplexverbindungen. Beim Pt erreicht die Neigung zu koordinativ gebundenen Salzen — neben den in weitem Ausmaß ganz analogen Kobaltsalzen — wohl den höchsten Grad. Das „Centralatom" Pt kann koordinativ 4- und 6-wertig sein, Plato- resp. Plativerbindungen.

Z. T. sind diese saurer Natur. So bildet sich aus $PtCl_2$ durch Anlagerung von 2HCl die Chloroplatosäure $[PtCl_4]H_2$. In dieser kann wie üblich das Cl am Kern durch andere gleichwertige Gruppen ersetzt werden, so daß Anionen wie $[(NO_2)PtCl_3]''$, $[Pt(CN)_4]''$ entstehen. Alle diese und viele andere bilden wohlcharakterisierte Salze. So das Baryumplatocyanid $[Pt(CN)_4]Ba$, das zum Bestreichen von Fluoreszenzschirmen für Röntgenstrahlen benutzt wird. Das K-Salz als Tonungsmittel in der Photographie.

Ganz analog sind die Plativerbindungen. Beim Auflösen von Platin in Königswasser entsteht die **Chloroplatisäure**, die mit dem Anion $[PtCl_6]''$ Salze bildet, die sog. Chloroplatinate:

Kaliumchloroplatinat K_2PtCl_6, schwer löslich, wird zur quantitativen Bestimmung von Kalium benutzt.

Ammoniumchloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$ ist der sog. Platinsalmiak.

In diesem Komplex kann nun wieder das Cl Stück für Stück durch andere koordinativ gleichwertige Atome oder Radikale ersetzt werden, z. B. durch H_2O (Aquosalze) oder OH (Hydroxoplatisäuren) usw. Dabei bleibt der Komplex immer ein zweiwertiges Anion. Wenn aber anstatt Cl NH_3 eintritt, so entstehen die Ammine oder Platiake; dabei wird mit jedem NH_3 die negative Wertigkeit um eine Ladung schwächer und schlägt bei $3NH_3$ in positive um:

$$[PtCl_6]'' \rightarrow [(NH_3)PtCl_5]' \rightarrow [(NH_3)_2PtCl_4] \rightarrow [(NH_3)_3PtCl_3]^+,$$

so daß das Platinihexammin $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ ein vierwertiges Kation ist; wenn man z. B. aus $PtCl_4 + 6NH_3$ das Salz des Hexammins darstellt, stehen alle 4Cl ionisiert außerhalb des Komplexes $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Auch zahlreiche organische Basen, Amine, Alkaloide usw. bilden gut kristall. „Platindoppelsalze“, ebenso wie mit Goldchlorid. Sehr interessante Isomerien entstehen bei gemischten Komplexen; so gibt es z. B. drei verschiedene Hydrate des Chrom(3)chlorids, nämlich:

$$1.\ [Cr(OH_2)_6]Cl_3 \qquad 2.\ [ClCr(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$$
$$3.\ [(Cl)_2Cr(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O.$$

Ferner können komplexe Basen mit komplexen Säuren Salze bilden, es kann (wie bei den komplexen Wolframsäuren) in den Komplex wieder ein Komplex eintreten, weiter durch asymmetrische Metallatome Stereomerien auftreten, so daß unübersehbare Möglichkeiten sich einstellen; das Prinzip bleibt aber stets das gleiche.

§ 158. Die radioaktiven Elemente.

Obgleich von den hier zu besprechenden Stoffen einige schon an anderer Stelle erwähnt sind, nämlich Uran, Thorium und Radium, erscheint es doch notwendig, wegen der Fülle der zusammengehörigen Erscheinungen die Gruppe im Zusammenhange gesondert zu besprechen.

Unter radioaktiven Stoffen versteht man eine Reihe von Substanzen chemisch ganz verschiedener Natur, welche

die Fähigkeit haben, ständig Strahlen auszusenden, und zwar sind diese Strahlen von dreierlei gänzlich verschiedenen Arten.

1. Die α-Strahlen haben sich als doppelt positiv elektrisch geladene Heliumatome herausgestellt (*Rutherford*). Sie haben also die Masse eines Atoms und werden mit einer Geschwindigkeit von etwa $^1/_{20}$ der Lichtgeschwindigkeit abgeschleudert.

Wegen ihrer elektrischen Ladung werden sie von Magneten abgelenkt. Sie werden wegen ihrer relativ großen Masse auf ihrem Wege durch Reibung an allen Widerständen schnell abgebremst, haben also eine geringe „Reichweite". Schon wenige cm Luft oder ganz dünne Metallplättchen halten sie auf. Auf diesem kurzen Wege aber entfalten sie erstaunliche Wirkungen. Ihre kinetische Energie ist sehr groß, auf ein Grammatom He berechnet = ca. 100000 Kilowattstunden. Wenn diese sich durch Reibung verzehrt, geben sie relativ enorme Mengen Wärme ab; die thermische Energie ist etwa millionenfach größer als die stärksten Abgaben bei chemischen Reaktionen. 1 g reines Ra gibt in der Stunde 25 cal. ab; 1 cm^3 Emanation ergibt beim Zerfall die zehnmillionenfache Wärme wie 1 cm^3 Knallgas bei der Explosion. 1 g Ra würde bei völligem Zerfall soviel Wärme abgeben wie 500 kg Kohle. Wasser wird in H und O zerlegt, Sauerstoff in Ozon verwandelt, usw. Besonders charakteristisch ist die Bildung von Ionen in Gasen, wodurch diese elektrisch leitend werden, die Schwärzung photographischer Platten und die Fluoreszenzerscheinungen von bestimmten Körpern. Jedes α-Teilchen, das z. B. auf einen Schirm von Zinkblende auftritt, bringt diesen momentan zum Leuchten, so daß man die auftreffenden α-Teilchen direkt zählen kann. 1 g Radium z. B. gibt in einer Sekunde 34 Milliarden α-Teilchen ab.

2) Die β-Strahlen haben mit den α-Strahlen die Wirkung auf die photographische Platte, auf fluoreszierende Stoffe und das Ionisierungsvermögen gemein, sind aber sonst total verschieden. Sie sind identisch mit den Kathodenstrahlen, freie negative Elektronen, mit einer Masse von 1/1800 des Wasserstoffatoms. Ihre Geschwindigkeit ist wechselnd und erreicht bisweilen nahezu die Lichtgeschwindigkeit. Sie haben

eine sehr viel größere Reichweite und sind stark durch Magneten ablenkbar.

3) Die γ-Strahlen sind im Gegensatz zu beiden keine körperlichen Strahlungen, sondern Röntgenstrahlen; nur von noch größerer Schwingungszahl. Sie haben keine elektrische Ladung, sind also durch Magneten nicht ablenkbar, und sind vielmals stärker durchdringend als α- und β-Strahlen.

Auf die β- und γ-Strahlen sind die vielfach beobachteten Verfärbungen von Glas, Steinsalz, Diamanten usw. in der Nähe radioaktiver Stoffe zu beziehen, die bei Edelsteinen geradezu zur Prüfung auf Echtheit benutzt werden.

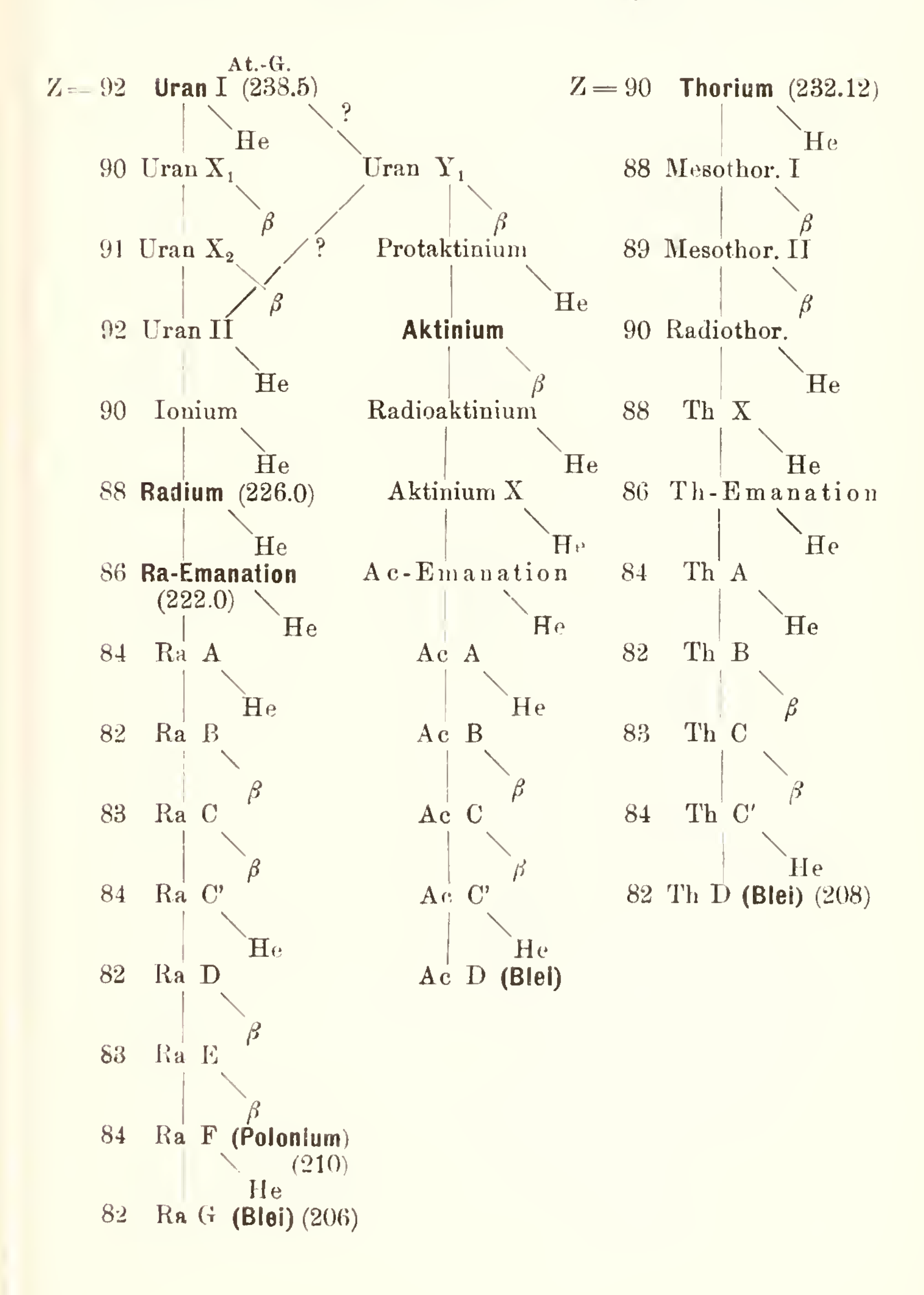
Dieser Eigentümlichkeit der Strahlenabgabe verdanken die Radioelemente ihre Entdeckung. Im Jahre 1896 fand *Becquerel* die Uranstrahlung, kurz darauf Frau *Curie* und unabhängig davon *Schmidt* die Thoriumstrahlung. Bald darauf gelang es dem Ehepaar *Curie*, aus den Uranerzen das wichtigste radioaktive Element, das Radium, sowie das Polonium darzustellen und genau zu beschreiben. Daran schloß sich dann die Auffindung der anderen Elemente der Uranreihe und der Thoriumreihe. Heute sind über 30 radioaktive Stoffe bekannt, die sämtlich vom Uran oder Thorium sich ableiten.

§ 159. Da bei der Strahlenabgabe ein bekanntes Element, Helium, aus anderen Elementen gebildet wird, und bei diesem Zerfall sich wieder neue radioaktive Elemente bilden, so kann man nach *Elster* und *Geitel*, dann *Rutherford* diese ganze Gruppe von Erscheinungen nicht anders erklären, als daß man einen Zerfall der Atome in neue Atome annimmt, wobei außer einem Heliumatom noch elektrische Energie in freier Form (β-Strahlen) oder an das Heliumatom gebunden (α-Strahlen) abgegeben wird. Da positive Ladungen und damit Materie (He) abgegeben wird, so handelt es sich nicht um die äußeren Schalen, sondern den Atomkern, der zerfällt. Diese Theorie wirft also alle früheren Annahmen über die Dauerexistenz der Atome über den Haufen. Während man früher die Atome und damit die Elemente als solche für unzerstörbar hielt, ist bisher zum mindesten für zwei altbekannte Stoffe, das Uran und das Thorium, erwiesen, daß sie langsam zerfallen und dabei wieder neue Atome bilden, die alle viel

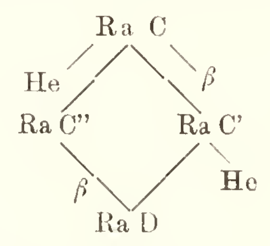
schneller, zum Teil sehr schnell zerfallen. Wird dabei nur elektrische Energie, die β-Strahlen, abgegeben, so ändert sich nur das innere Gefüge des Atoms; werden aber α-Strahlen, d. h. Heliumatome, abgespalten, so ändert sich auch die Masse des Atoms, damit sein Gewicht, also das, was die Chemie als das sicherste Fundament der chemischen Natur angesehen hat. Da He das At.-G. 4 hat, so vermindert sich bei jeder α-Strahlung das Atomgewicht um 4; und dies ist durch direkte Bestimmung bestätigt. Wenn Uran mit dem At.-G. 238 dreimal α-Strahlen abgegeben hat, ist Radium entstanden, das tatsächlich das At.-G. von $238 - 3 \times 4 = 226$ hat.

Die Verschiedenheit der einzelnen Radioelemente, die eines aus dem anderen entstehen, ist durch verschiedene Methoden sichergestellt. Meist zeigen sich große auch chemische Unterschiede, sind sie deutlich trennbare chemische Stoffe, wie Radium, Emanation, Polonium, die u. a. auch verschiedene Spektra aufweisen. Sie geben auch die ihrer Ordnungszahl Z (als Isotope) zukommenden Röntgenspektra, sowie bisweilen typische Verbindungen, z. B. ThC ein Hydrid, das dem in derselben Reihe stehenden SbH_3 entspricht *(Paneth)*. In Fällen sind sie bisher nur durch die besondere Art ihrer Aktivität erkennbar, da diese Reaktionen empfindlicher sind als alle chemischen. Man mißt also Art und Geschwindigkeit der Strahlung, Reichweite, Ablenkung usw. Vor allem aber wichtig für die Erkennung ist die Zeit, während der sich ein Element in ein anderes umwandelt, also seine Lebensdauer. Aus der Abnahme der Intensität der Strahlung kann man die Zeit bestimmen, während der die Hälfte einer gegebenen Menge zerfällt, die sog. Halbwertszeit. Diese ist für die einzelnen Radioelemente äußerst verschieden, schwankt von kleinen Bruchteilen einer Sekunde bis zu 20 Milliarden Jahren (s. u.). Man kann diesen Wert auch durch die reziproke Größe, die sog. Zerfallskonstante, ausdrücken, die angibt, wieviel Prozent des Materials täglich zerfallen. Diese ist z. B. für ThX = 0,19 (19%). Nach mannigfachen Umwandlungen in andere aktive Stoffe entstehen schließlich nicht mehr aktive Endprodukte, die chemisch vom gewöhnlichen Blei nicht zu unterscheiden sind, aber ein um ein geringes anderes Atomgewicht haben (s. u.).

Die drei wichtigsten Reihen leiten sich vom Uran und Thorium ab und bestehen aus folgenden Gliedern:



Sowohl bei Ra C, wie bei Th C und Ac C tritt eine Verzweigung ein, indem zwei Derivate gleichzeitig entstehen und dann wieder dasselbe D liefern, unter Umkehr der Reihenfolge von α- und β-Strahlung, z. B.:



und ganz analog bei Th C und Ac C.

In anderen Gruppen ist Radioaktivität bisher nicht gefunden worden; nur Kalium besitzt noch eine geringe Aktivität (β-Strahlung).

§ 160. Von allergrößter Wichtigkeit sind die Ergebnisse, welche das genauere Studium der Radioelemente in chemischer Hinsicht und besonders im Hinblick auf ihre Atomgewichte und das periodische System ergeben hat.

Die erst entdeckten Elemente ließen sich noch ohne weiteres im periodischen System unterbringen. Sie paßten nach ihren Eigenschaften an die richtige ihrem Atomgewicht zukommende Stelle und fanden dort auch noch einen leeren Platz, so das Ra bei den Erdalkalien, die Ra-Emanation bei den Edelgasen, das RaF (Radiotellur, Polonium) in Gruppe VI. Auch einige später gefundene, wie z. B. Aktinium und Protaktinium fanden noch passende leere Plätze.

Alle anderen sind Isotope und treten in „Plejaden" auf (§ 35), s. d. angegebenen Z-Zahlen der Tabelle. Uran besteht aus den Isotopen U I und U II; zu den Edelgasen gehören auch die isotopen Emanationen des Thoriums und des Aktiniums. Ra ist isotop mit AcX und ThX, Th mit UX, UY, Io., Radiothor., Radioaktinium. Dabei gilt stets das bereits § 35 erwähnte Verschiebungsgesetz. Bei der α-Strahlung rückt das neue Element um 2 Gruppen des Periodischen Systems nach links: aus Ra wird Em, von Gruppe II nach Null, bei jeder β-Strahlung eins nach rechts, so daß nach einer α- und 2 β-Strahlungen derselbe Platz im Periodischen System und

damit die Isotopie erreicht ist. Es liegt dies an der Änderung der Kernladungszahl Z: mit He gehen 2 positive Ladungen fort, es wird Z um 2 kleiner; mit jeder β-Strahlung (negativ!) wird Z um eins größer.

Besonders wichtig ist es, daß einige dieser Elemente in solchen engen Beziehungen stehen zu altbekannten nicht aktiven Elementen, wie das bisher beim Blei sichergestellt ist. Blei ist chemisch untrennbar von RaD, sowie von dem nicht mehr aktiven RaG. Ersteres hat das Atomgewicht 210, letzteres 206, dazwischen steht das gewöhnliche Blei mit 207,2. Auch das stabile, nicht mehr aktive Thorium D mit 207,8 ist „isotop" mit Blei, RaC (214) und RaE (210) mit Wismut. Über die grundlegende Wichtigkeit dieser Befunde für den Begriff „Element" s. § 35.

§ 161. Die Lebensdauer, gemessen an der „Halbwertzeit" (§ 159), ist für die einzelnen Stoffe äußerst verschieden. Sie beträgt z. B. beim Uran I nicht weniger als 5 Milliarden Jahre; beim Th sogar 20 Milliarden, bei Ionium noch 90 000 Jahre, beim Radium nur noch 1580 Jahre, beim Polonium 136 Tage, bei der Emanation noch nicht 4, während eine Reihe der anderen Zwischenstoffe schon in wenigen Minuten zur Hälfte zerfallen. Die kürzesten Halbwertzeiten sind ThA (0,14 sec.), AcA mit 0,002 sec., RaC' mit 10^{-6} sec., ThC' mit 10^{-11} sec.

Die kurzen Halbwertzeiten kann man direkt messen, die langen lassen sich indirekt berechnen, und zwar auf Grund folgender Überlegung: Die Intensität der Strahlung, die hauptsächlich auf dem schnellen Zerfall der kurzlebigen Stoffe beruht, ist konstant; es müssen also eben so große Mengen dieser zerfallenen Stoffe aus den Muttersubstanzen neu entstehen, wie zerfallen, z. B. Ra aus Uran. Es muß also immer ein Uranatom in Ra zerfallen, wenn ein Radiumatom zerfällt. Da nun andererseits die relative Menge Ra:U in den Erzen auch konstant ist (1 g Uran zu $3{,}4 \times 10^{-7}$ Ra), so muß von den vorhandenen Uranatomen immer mit einem Radiumatom gleichzeitig ein Anteil zerfallen, der sich wie $3{,}4 \times 10^{-7} : 1$ verhält. Die Halbwertzeit des Urans ist danach gleich $1580 : 3{,}4 \times 10^{-7} = 5 \times 10^{9}$ Jahre. Uran und Thorium mit ihrem äußerst langsamen Zerfall sind also die Quellen, aus denen

heute noch die schneller zerfallenden Radioelemente immer wieder entstehen. Anderenfalls wären sie bei dem hohen Alter der Erde längst nicht mehr vorhanden.

§ 162. Umgekehrt betrachtet kommen wir zu dem sehr interessanten Resultat, daß man die Zerfallserscheinungen der Radioelemente dazu benutzen kann, um daraus Rückschlüsse auf das Alter der Gesteine zu ziehen, in denen sich bestimmte Radioelemente finden.

Die Stoffe der Uranreihe liefern neben den sich immer wieder umwandelnden Zerfallsprodukten zwei stabile Elemente: nämlich Helium und das Radium G, das chemisch von Blei nicht zu unterscheiden ist, aber ein um 1,2 niedrigeres Atomgewicht hat.

Die Menge He in einem Mineral ist also geradezu ein Maß für sein Alter, da sich aus dem vorhandenen Uran immer neue He-Mengen bilden Dabei ist vorausgesetzt, daß kein He sich verflüchtigt hat, was aber meist anzunehmen ist, so daß die gewonnenen Zahlen stets Minimalzahlen sind. 1 g Uran bildet pro Jahr $1{,}1 \times 10^{-7}$ cm^3 He. Auf Grund dieser Zahl kann man aus dem Urangehalt und dem He-Gehalt das Mindestalter eines Minerals berechnen. So hat man für Minerale aus jungen geologischen Schichten einige Millionen Jahre, für solche aus dem Devon etwa 120, für ganz alte Gesteine 400 bis 600 Millionen Jahre gefunden.

Daß diese Zahlen Mindestwerte sind, ergibt sich aus der Bleimethode. Diese geht davon aus, daß sich in radioaktiven Mineralien Blei ansammeln muß, resp. das dem Blei isotope Element RaG mit dem Atomgewicht 206. 1 g Uran würde in 7900 Millionen Jahren 1 g RaG erzeugen. Aus dem Verhältnis von RaG : U ergibt sich dann das Alter des

$$\text{Gesteins} = \text{RaG}\,\frac{7900}{\text{U}} \text{ in Millionen Jahren.}$$

Voraussetzung ist dabei, daß kein gewöhnliches, nicht aus Uran entstandenes Blei in dem Mineral vorhanden ist, das sich aber durch sein höheres Atomgewicht 207.2 verrät. Dasselbe gilt für Thorium D, das ebenfalls eine Isotope des Bleis mit 207.8 Atomgewicht ist. Die Bleizahlen für das geologische Alter sind durchweg höher als die Heliumzahlen und erreichen über 1600 Millionen Jahre.

Diese Zahlen für das Mindestalter der festen Erdrinde sind viel höher, als man bisher angenommen hatte. Man hatte nämlich das Alter der Erde geschätzt auf Grund der als Anfang angenommenen hohen Temperatur einerseits und der daraus sich ergebenden, durch Wärmeausstrahlung in den Weltenraum entstehenden Abkühlung andererseits. So hatte man ein Alter von etwa 100 Millionen Jahren berechnet. Dies Dilemma wird aber durch eine andere Beobachtung aus dem Gebiete der Radioaktivität wieder gelöst. Die freigesetzte Wärme beim Atomzerfall ist so ungeheuer groß (§ 158), daß zwei Milliontel mg Ra im Kubikmeter der Erdsubstanz ausreichen würden, um die Wärmeausstrahlung zu ersetzen. Es ist aber die vorhandene Menge radioaktiver Stoffe im Boden über 100 mal so groß, so daß eigentlich eine zunehmende Erwärmung der Erde eintreten müßte, wenn nicht, wie wahrscheinlich, die tieferen Erdschichten wesentlich ärmer sind. Jedenfalls spielt dieser Zerfall eine gewichtige Rolle im Wärmehaushalt der Erde.

Sämtliche radioaktiven Substanzen haben eine ganz außerordentliche Wirksamkeit auf lebende Zellen. Während ihre Strahlen in äußerst geringen Mengen anscheinend einen belebenden Einfluß auf die Prozesse in den Zellen (auch das Pflanzenwachstum) ausüben, sind schon sehr geringe Mengen schwer schädlich. Immerhin scheint es gelungen zu sein, die energischen Wirkungen dieser Strahlen zu Heilzwecken in ganz bestimmter Richtung auszunutzen. Die Radiotherapie, zu der man Radiumsalze, die Emanation, sowie einige Angehörige der Thoriumreihe (besonders Mesothorium) benutzt, spielt in der modernen Therapie eine große Rolle, und besonders erweckt die anscheinend elektive Wirkung der radioaktiven Substanzen auf die Zellen bösartiger Geschwülste zurzeit sehr großes Interesse.

Geschichtlicher Rückblick.

§ 163. Den Völkern des Altertums waren nur sieben Metalle bekannt: Eisen, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber; ferner kannten sie allerdings den Schwefel und einige andere chemische Stoffe. Im Laufe des Mittelalters

waren es zunächst die Araber, welche die Chemie pflegten Ihnen gelang die Darstellung der Schwefelsäure, des Alkohols usw. Weiterhin entwickelten sich im wesentlichen zwei Richtungen der angewandten Chemie, die Alchymisten, die chemische Studien in der Hoffnung trieben, aus unedlem Material Gold zu erzeugen, und die Iatrochemiker, die die Chemie der Heilkunst dienstbar machten. Der Alchymistik verdankt die Chemie u. a. die Entdeckung des Phosphors. Unter den Iatrochemikern ragte *Paracelsus* um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts hervor. Zur selbständigen Wissenschaft erhob die Chemie *R. Boyle.* Mit ihm beginnt die Zeit der Gasuntersuchungen, die zu der Entdeckung des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Wasserstoffs usw. führten. Hier sind besonders *Scheele, Priestley* und *Cavendish* zu nennen. *Richter* fand die Konstanz der Verbindungsgewichte. Die analytische Chemie wurde von *Bergmann* begründet. *Stahls* Phlogistontheorie, obwohl falsch, schafft zuerst ein gewisses System der Chemie. Mit *A. L. Lavoisiers* († 1792) klassischen Arbeiten über das Wasser und die Bedeutung des Sauerstoffes für Verbrennung und Atmung beginnt die moderne Chemie, die quantitative Forschung. *J. Dalton* (1808) begründet die Atomtheorie, *Avogadro* die Molekulartheorie, *J. J. Berzelius* schafft die quantitative Analyse und bestimmt von vielen Elementen die Atomgewichte. Dazu werden zahlreiche neue Elemente entdeckt. Die organische Chemie beginnt sich zu entwickeln: *Scheele* stellt zuerst eine Reihe wichtiger Tier- und Pflanzenstoffe rein dar; *M. E. Chevreul* klärt die Konstitution der Fette auf; *Fr. Wöhlers* Harnstoffsynthese schafft neue Bahnen für die Synthese der Kohlenstoffverbindungen; die Substitutionstheorie die Grundlagen dafür. Die Benzolderivate werden bekannt. Farbstoffe von großem technischen Werte, wie Fuchsin, entdeckt das schöpferische Genie *A. W. von Hofmanns*, nicht minder wichtige liefern die von *P. Grieß* entdeckten Diazokörper; es beginnt der Aufbau der komplizierten Pflanzen- und Tierstoffe: *C. Graebe* und *C. Liebermann* stellen den Farbstoff des Krapps (Alizarin), *Ladenburg* das erste Alkaloid (Coniin), *Ad v. Baeyer* den Indigo, *E. Fischer* Zucker, Harnsäure u. a. synthetisch her. Unterdessen hatten *D. Mendelejeff* und *Lothar Meyer* die anorganische Chemie durch ihr perio-

disches System ebenfalls auf neue Fundamente gestellt. Ende der siebziger Jahre beginnt dann mit den klassischen Arbeiten von *Sv. Arrhenius, J. H. van't Hoff, Wi. Ostwald* und *W. Nernst* das gewaltige Aufblühen der theoretischen oder physikalischen Chemie, welche die Gesetze der chemischen Reaktionen und die dabei vor sich gehenden Energieumsetzungen in neues Licht gerückt hat. Aus neuester Zeit sind besonders die Entdeckungen neuer Elemente in der atmosphärischen Luft durch *J. W. S. Rayleigh* und *W. Ramsay* hervorzuheben, *Emil Fischers* Arbeiten über die Konstitution der Eiweißstoffe, *Richard Willstätters* über das Chlorophyll, die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen und die Fermente, *Franz Fischers* über die Kohle, sowie endlich die Auffindung der Radioaktivität durch *H. Becquerel* und das Ehepaar *P.* und *S. Curie,* des Atomzerfalls durch *Rutherford* und der Röntgenspektra durch *v. Laue* und *Braggs,* an die sich die Ordnung der Elemente nach der Ordnungszahl Z *(Moseley)* und die Aufklärung des Baues der Atome *(Bohr, Rutherford, A. Sommerfeld),* der Kristallgitter *(v. Laue, Debye, Born)* und die Theorien der Valenz *(Werner, Stark, W. Kossel, Fajans)* anschlossen. Hierbei bedient sich die Chemie der neuesten Errungenschaften der Physik, von denen nur die *Planck*sche Quantentheorie und die Relativitätstheorie *Einsteins* genannt seien. Daneben hat sich unter dem Einfluß der wissenschaftlichen Forschung die chemische Industrie zu ungemeiner Blüte entfaltet. Von älteren Zweigen der anorganischen Industrie sei nur an die Sodaverfahren, die Hüttenchemie erinnert. In jüngster Zeit sind die wichtigsten Ergebnisse die Verflüssigung der Gase, der Ausbau der elektrolytischen Abscheidungsmethoden, die Schwefelsäurebereitung im Kontaktverfahren *(Knietsch),* die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes durch Überführung in Ammoniak resp. Kalkstickstoff *(F. Haber* und *C. Bosch, A. Frank* und *N. Caro)* und als neueste Entwicklung die katalytische Vereinigung von $CO + H_2$ zu Methanol, zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Benzinen usw.) genannt. Weiteres aus der organischen Technik, die vor allem in der Herstellung von Heilmitteln und Farbstoffen ihre Triumphe feiert, wird in dem Grundriß der Organischen Chemie Erwähnung finden.

§ 164. Die wichtigsten Maßeinheiten.

I. Absolutes Maßsystem[1]. (Zentimeter-Gramm-Sekundensystem. CGS-System.)

		Dimension
Einheit der Masse: das Gramm (g), der Länge das Zentimeter (cm), der Zeit die Sekunde (sec).		
Einheit der Geschwindigkeit $\frac{1\ \text{cm}}{\text{sec}}$	Cel	$[CS^{-1}]$
Einheit der Kraft, erteilt 1 g nach 1 Sekunde die Geschwindigkeit „eins"[2] $\frac{\text{cm} \cdot \text{g}}{\text{sec}^2}$	Dyne	$[CGS^{-2}]$
Einheit der Arbeit, Verschiebung von 1 g gegen die Kraft 1 Dyne um 1 cm.	Erg	$[C^2GS^{-2}]$
Einheit der Leistung (des Effektes), Arbeitsleistung von 1 Erg pro sec.	Erg/sec	$[C^2GS^{-3}]$

II. Abgeleitete Einheiten der Arbeit und der Energie.

		Dimension
1 Meterkilogramm = 1000 × 100 × 981 Erg = 2,344 cal. = 9,81 × 10^7 Erg	mkg	$[C^2GS^{-2}]$
1 Literatmosphäre, Arbeit der Ausdehnung eines Gases um 1 Liter bei 760 mm Hg = 1000 · 76 · 13,6 · 981 = 1,01 × 10^9 Erg = 10,33 mkg = 24,21 cal. (13,6 = Gewicht von 1 ccm Hg)		
1 (kleine) Kalorie = 0,4267 mkg = 4,184 × 10^7 Erg (Einheit der Wärmeenergie, in Arbeit umgerechnet)	cal	
1 Joule, Wattsekunde, Einheit der elektrischen Energie, Volt × Coulomb, = 10^7 Erg (1 J = 0,102 mkg = 0,239 cal); ein Kilojoule = 10^{10} Erg	J	
1 Kilowattstunde = 3600 Kilojoule = 859,7 Kal. = 3,6 × 10^{13} Erg	kWh	

III. Abgeleitete Einheiten der Leistung (des Effektes).

		Dimension
1 Pferdekraft = 75 mkg/sec = 75 × 9,81 × 10^7 = 7,35 × 10^9 Erg/sec = 175,65 cal/sec	PS	$[C^2GS^{-3}]$
1 Watt = 1 Joule/sec = 1 Volt × 1 Ampere = 10^7 Erg/sec	W	
1 Kilowatt = 1,36 PS = 102 mkg/sec = 10^{10} Erg/sec	kW	

[1]) Alle Maße werden durch Vorsetzen bestimmter Buchstaben vervielfältigt oder geteilt: M = 1 Million, K = 1000, h = 100, d = $^1/_{10}$, c = $^1/_{100}$, m = $^1/_{1000}$, μ = ^{1}/Million.

[2]) Da die Beschleunigung durch die Schwerkraft der Erde in mittleren Breiten in 1 Sekunde die Geschwindigkeit 980,6 cm erteilt, so ist auf der Erde das Gewicht der Masseneinheit (1 g) = 980,6 Dynen, also die Arbeit 1 cm · g = 980,6 Erg; andererseits ist eine Dyne = 1,02 mg und 1 Erg = 1,02 cm · mg.

2. Elektrische Einheiten.

Es sind zu unterscheiden die theoretischen Einheiten des C-G-S-Systems und die praktischen Einheiten. Die theoretischen Einheiten der El.-Menge sind:

Die elektrostatische Einheit ist die El.-Menge, die auf eine gleich große El.-Menge in 1 cm Entfernung eine (anziehende oder abstoßende) Kraft von 1 Dyne ausübt; wenn man diese Einheit mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 3 \times 10^{10}$ multipliziert, so erhält man die elektromagnetische Einheit.

Die praktischen Einheiten gehen von dem Maß wieder der El.-Menge, dem Coulomb, aus. Es ist $= {}^1/_{10}$ der elektromagnetischen Einheit oder 3×10^9 elektrostatische Einh.

Nun ist das Coulomb aber eine Menge, also nicht etwa eine Energiegröße. Dazu fehlt die Intensitätsgröße, hier die elektromotorische Kraft, deren Einheit das Volt ist. Das Volt ist so definiert (s. u.), daß die Energiegröße in das C-G-S-System paßt.

Energieeinheit der El. ist also Volt $\times$ Coulomb oder das Joule. Es ist $= 10^7$ Erg. (s. Tabelle).

Die Einheit des Effektes $\left(\frac{\text{Energie}}{\text{Zeit}}\right)$ ist das Watt $= \frac{\text{Joule}}{\text{Sekunde}}$.

Andererseits interessiert hier das Maß des Stromes, d. h. der El.-Menge, die in der Zeiteinheit (Sek.) durch den Querschnitt des Leiters hindurchfließt. Dessen Einheit ist das Ampere, also $\frac{\text{Coulomb}}{\text{Sekunde}}$. Hieraus folgt weiter, daß die Einheit des Effektes auch darstellt Stromstärke $\times$ Spannung. Es ist also das Watt auch zu definieren als Volt $\times$ Ampere (gebräuchliche Definition).

Nun ist diese „Stromstärke", also die Zahl an Ampere, abhängig einerseits von der EM.K. (Volt), andererseits vom el. Widerstand, den man in Ohm (Ø) ausdrückt, nach der Grundformel $J = \frac{E}{W}$.

Damit kommen wir endlich zu den rein praktischen Definitionen der el. Einheiten, die sich um das Ampere herum

bewegen. Ein Ampere ist diejenige Stromstärke J (Menge/Sek.), die bei der elektromotorischen Kraft (E) von 1 Volt und dem Widerstand 1 Ohm (Ø) durch den Querschnitt eines Leiters fließt. Bestimmt dadurch, daß sie per Sekunde 1.118 mg Silber abscheidet.

Das Coulomb, die Menge, die ein Ampere per Sekunde transportiert, ist also von zeitlicher Beschränkung frei. Sie ist dieselbe bei 10 Amp. in $^1/_{10}$ Sek. oder $^1/_{1000}$ Amp. in 1000 Sek. Ein Coulomb setzt also in irgendeiner Zeit 1,118 mg Silber frei.

1 Ohm ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 1,063 m Länge. In dieser entwickelt der Strom von 1 Ampere 10^7 Erg = 1 Joule Arbeit.

Das Volt ist diejenige Spannung, bei der der Widerstand 1 Ohm ein Ampere Strom hindurchläßt. Bei 1 Volt leistet also der Strom 1 Ampere die Arbeit von 1 Joule per Sekunde = 1 Watt.

Endlich sind noch als große praktische Einheiten zu nennen das Kilowatt = 1000 Watt als Effekteinheit, und als wesentliche Energieeinheit die Kilowattstunde KWh = $1000 \times$ Watt $\cdot 60 \times 60 = 36 \times 10^{12}$ Erg = $0{,}8597$ cal $\cdot 10^6$ (s. Tab.).

Endlich seien noch zwei weitere el. Einheiten nochmal wiedergegeben:

Die el. Ladung eines Grammäquivalentes eines Ions (ein Faraday = $\mathfrak{F}$) ist = $2{,}89 \times 10^{14}$ elektrostatische Einheiten = 96490 Coulombs für O = 16.

Das elektrische Elementarquantum, also die Ladung eines Elektrons, folgt aus der Ladung eines Grammäquivalents dividiert durch die *Avogadro*sche Zahl (§ 32) der Atommenge im Mol. Es ist = $4{,}77 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Vergleichstabelle der Maßeinheiten der Energie

(nach *Eucken*).

	Absolutes Maß	Elektrisches Maß		Wärmemaß	Mechanisches Maß		
	Erg	Joule = Wattsekunde	Kilowattstunde	g-Kalorie	Liter-atmosphäre	Kilogrammmeter	Pferdekraftstunde
1 Erg = . .	1	1×10^{-7}	$0{,}0278 \times 10^{-12}$	$0{,}0239 \times 10^{-6}$	$978 \times 10^{-} 10^{12}$	10197×10^{-12}	$0{,}0378 \times 10^{-12}$
1 Joule = .	1×10^{7}	1	$0{,}278 \times 10^{-6}$	0,239	0,00987	0,10197	$0{,}378 \times 10^{-6}$
1 Kilowattstd. (KWh) . .	36×10^{12}	$3{,}6 \times 10^{6}$	1	$0{,}8597 \times 10^{6}$	35500	$0{,}367 \times 10^{6}$	1,36
1 g-Kalorie .	$41{,}842 \times 10^{6}$	4,1842	$1{,}163 \times 10^{-6}$	1	0,0413	0,4267	$1{,}582 \times 10^{-6}$
1 Literatmosphäre . .	1013×10^{6}	101,3	$28{,}2 \times 10^{-6}$	24,214	1	10,133	$38{,}3 \times 10^{-6}$
1 Kilogrammmeter . .	$98{,}1 \times 10^{6}$	9,806	$2{,}72 \times 10^{-6}$	2,3438	0,09678	1	$3{,}7 \times 10^{-6}$
1 Pferdekraftstunde . .	$26{,}5 \times 10^{12}$	$2{,}65 \times 10^{6}$	0,7355	$0{,}6329 \times 10^{6}$	26200	$0{,}27 \times 10^{6}$	1
Gaskonst. R .	$83{,}13 \times 10^{6}$	8,313	$2{,}31 \times 10^{-6}$	1,986	0,08203	0,8477	—

Namen- und Sach-Verzeichnis.*)

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

*) Die Verbindungen, deren Bezeichnung mit dem — deutschen oder lateinischen — Namen der Elemente beginnt, sind nicht besonders aufgeführt und bei den Elementen einzusehen, z. B. Borsäure, Calciumsulfat, Mercurochlorid, usw. Nur wenn diese Stoffe an anderer Stelle behandelt sind, als bei den Elementen, mit denen ihre Bezeichnung beginnt, sind sie besonders aufgeführt, z. B. Kaliumbichromat usw.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Die Nummern bezeichnen die Paragraphen.

Druck der Graphia Akt.-Ges. vorm. C. Grumbach in Leipzig.